



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

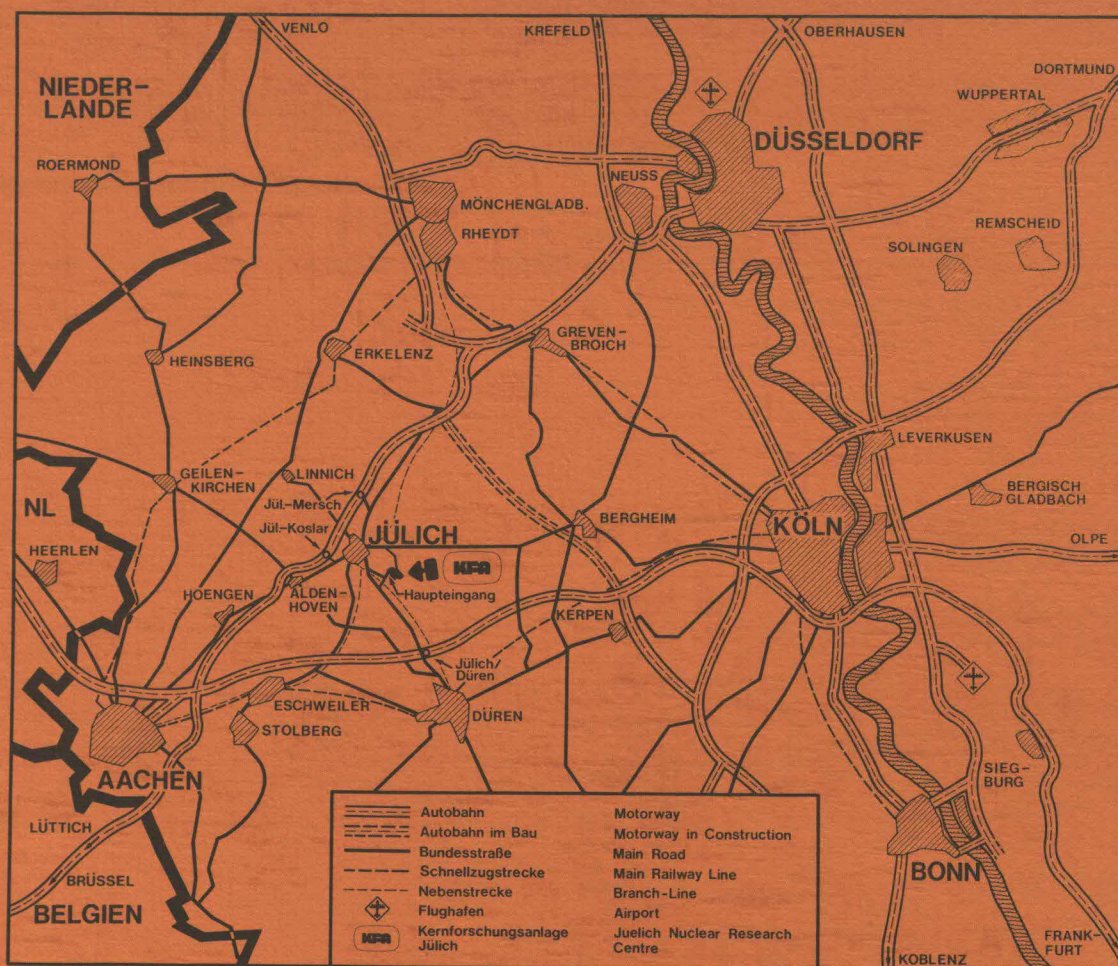
Institut für Chemie

**Zur Bestimmung der Partialdrucke in der
Atmosphäre aus Gasgehalten in Evaporiten**

von

G. Wuttke

**Jül - Spez - 101
März 1981
ISSN 0343 - 7639**



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 101

Institut für Chemie – Jül – Spez - 101

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d

Zur Bestimmung der Partialdrucke in der Atmosphäre aus Gasgehalten in Evaporiten

von

G. Wuttke

<u>Gliederung</u>	Seite
0. Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Hochdruckanlagen	3
2.1 Züchtung der Salze unter hohen Gasdrücken	3
2.2 Züchtung der Salze unter hohen hydrostatischen Drücken	8
3. Bestimmung der Gasgehalte in den Salzen	13
3.1 Meßmethode	13
3.2 Meßergebnisse	19
4. Einbau des Argons in den Salzen	26
4.1 Qualitative Untersuchungen	26
4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien	29
4.3 In welchen atomaren Hohlräumen sitzt das Argon?	33
5. Thermodynamische Behandlung	36
5.1 Drei-Phasen-System	36
5.1.1 Gleichgewichtsbedingungen	36
5.1.2 Aktivität von Argon im Gasraum	38
5.1.3 Aktivitätskoeffizient von Argon in Salzlösungen	40
5.1.4 Gleichgewicht zwischen den drei Phasen	42
5.2 Zwei-Phasen-System	45
5.2.1 Quasistationärer Zustand	45
5.2.2 Einfluß des hydrostatischen Drucks	47

	Seite
6. Anwendung auf Messungen natürlicher Salze	52
Literaturverzeichnis	56
Danksagung	61

O. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, einen quantitativen Zusammenhang zwischen den Gasgehalten in Evaporiten und den Partialdrücken, die bei der Bildung der Salze herrschten, zu finden. Dazu wurden zwei Simulationsexperimente durchgeführt: Im ersten Experiment wurde das 3-Phasen-System Gas \rightleftharpoons gesättigte Salzlösung \rightleftharpoons kristalliner Bodenkörper untersucht. Bei einer konstanten Temperatur von 50 °C wurden NaCl- und KCl-Kristalle durch Wasserentzug bei Gasdrücken bis 220 bar gezüchtet. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Gaslöslichkeit x_s (x_s in Molenbruch) und dem herrschenden Gasdruck p_G :

$$x_s \sim p_G \quad \text{u.z.} \quad x_s = K p_G .$$

Im zweiten Experiment wurden KCl-Kristalle unter hydrostatischen Drücken bis 200 bar durch langsames Kühlen gezüchtet. Dieses 2-Phasen-System war geschlossen: es konnte kein Gas nachfließen. Die Proportionalitätskonstante K änderte sich dabei folgendermaßen:

$$K \rightarrow K \cdot F(T) \quad \text{mit} \quad F(T) < 1 .$$

T ist die mittlere Züchtungstemperatur.

Der hydrostatische Druck p_H hatte nur einen geringen Einfluß auf die Gaslöslichkeit:

$$\ln x_s \sim p_H \quad \text{u.z.} \quad \ln x_s = k \cdot p_H .$$

Wendet man die Ergebnisse aus den beiden Versuchen auf den natürlichen Prozeß der Salzbildung an, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$x_s = K \cdot F(T) \cdot \exp(k \cdot p_H) \cdot p_G .$$

Außerdem wird der Einbau des Gases im Salz untersucht und mit den Ergebnissen aus anderen Experimenten über das System Edelgas/Ionenkristall ([5], [6]) verglichen.

1. Einleitung

Die Zusammensetzung der Erdatmosphäre im Verlaufe geologischer Zeiträume ist noch weitgehend unbekannt. Es gibt einige Aussagen über die Entwicklung des O_2 -Partialdrucks auf Grund geochemischer Befunde bzw. aus dem Auftreten bestimmter Tierarten, es sind allerdings rein qualitative Hinweise [1].

Wagener und Freyer ([2], [3]) vermuteten noch echte atmosphärische Komponenten früherer Zeiten in Salzlagern. Ihre Messungen von Proben des deutschen Zechsteins, deren Alter durch K-Ar-Datierung bestimmt worden war, wiesen nach, daß die in den Salzen enthaltenen Gaskomponenten N_2 , O_2 und Ar einwandfrei atmosphärischen Ursprungs sind.

Durch sukzessives Aufmahlen der Proben fanden sie, daß die Gase molekular dispers im Salzkristall verteilt sind. Diese Tatsache und der Vergleich mit den Löslichkeiten der atmosphärischen Gase in wäßrigen Salzlösungen [4] führten sie zu dem Schluß, daß die Gase über die Lösungsphase in den Kristall eingebaut wurden.

Bei der Einengung eines abgesperrten Seewasservolumens erwartet man bekanntlich eine ideale Schichtenfolge der Ausscheidungen. Geht man von der Annahme aus, daß stets Lösungsgleichgewichte für die Gaskomponenten zwischen den Phasen Atmosphäre \rightleftharpoons Salzwasser und Salzwasser \rightleftharpoons kristalliner Bodenkörper herrschte, so könnte man einen quantitativen Zusammenhang zwischen den im Salz gelösten Gasen und der Zusammensetzung der Atmosphäre herstellen, wenn die jeweiligen Gaslöslichkeiten durch entsprechende Laborversuche bekannt wären.

In dieser Arbeit werden zwei solche Simulationsexperimente beschrieben. Im ersten Experiment wird das Drei-Phasen-System Gas \rightleftharpoons wäßrige Salzlösung \rightleftharpoons Salz untersucht, indem das Salz unter einem bestimmten Gasdruck aus der Lösung

gezüchtet wurde. Das zweite Experiment befaßt sich mit dem Zwei-Phasen-System wäßrige Salzlösung \rightleftharpoons Salz und zeigt den Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Gaslöslichkeit im Kristall.

Als Salze werden NaCl und KCl benutzt, die am häufigsten in den natürlichen Salzen vorkommen und den Hauptanteil der Gase [2] enthalten. Der Einfachheit halber wurde die Untersuchung auf das Edelgas Argon beschränkt, so daß lediglich reine Diffusionsvorgänge vorliegen, keine zusätzliche Dissoziation oder chemische Reaktionen.

2. Hochdruckanlagen

2.1 Züchtung der Salze unter hohen Gasdrucken

Im ersten Experiment wurde das natürliche System Atmosphäre \leftrightarrow Meerwasser \leftrightarrow kristalliner Bodenkörper durch das System Gas \leftrightarrow gesättigte Salzlösung \leftrightarrow wachsender Kristall simuliert. Abb. 2.1 zeigt, wie das Experiment im Prinzip funktioniert.

Argon wird der Flasche (1) über einen Druckminderer (2) mit konstantem Druck entnommen. Der druckluftbetriebene Membrankompressor (5) - mit einem Übersetzungsverhältnis von 1:14 und einer Förderleistung von $0,4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei 200 bar Enddruck - verdichtet das Gas auf den gewünschten Enddruck, maximal 700 bar. Ist die Anlage mit dem gewünschten Enddruck gefüllt, wird der Hahn (3) zuge dreht, so daß kein Gas mehr aus der Flasche (1) strömt. Das Druckhalteventil (10) hält den Druck auf $\pm 3 \%$ genau konstant, indem es bei Unterdruck bzw. Überdruck auf der Niederdruckseite öffnet bzw. schließt. Somit sorgt es gleichzeitig für einen kontinuierlichen Gasdurchfluß. Die Ablesegenauigkeit des Präzisionsmanometers (8) beträgt $0,1 \%$ des Skalenendwertes (250 bar).

Die Detailzeichnung des Autoklaven in Abb. 2.2 zeigt, daß durch den Gasdurchfluß der Salzlösung (11) kontinuierlich Wasser entzogen wird, so daß Salz ausfällt und die Salzkristalle auf dem Keim (12) wachsen können. Der Mantel aus Silicagel (7) sorgt zusätzlich dafür, daß der Wasserdampfpartialdruck niedrig gehalten wird.

Das Becherglas (10) wurde vor dem Versuch mit etwa 70 ml bei 50°C salzgesättigter Lösung gefüllt. Nach Beendigung eines Versuchs, der 1 Woche lang dauerte, waren 8-10 g Salz ausgefallen.

Die Temperatur der Salzlösung wurde mit einem Temperaturregler, der die Heizung (2) des Autoklaven steuerte, auf

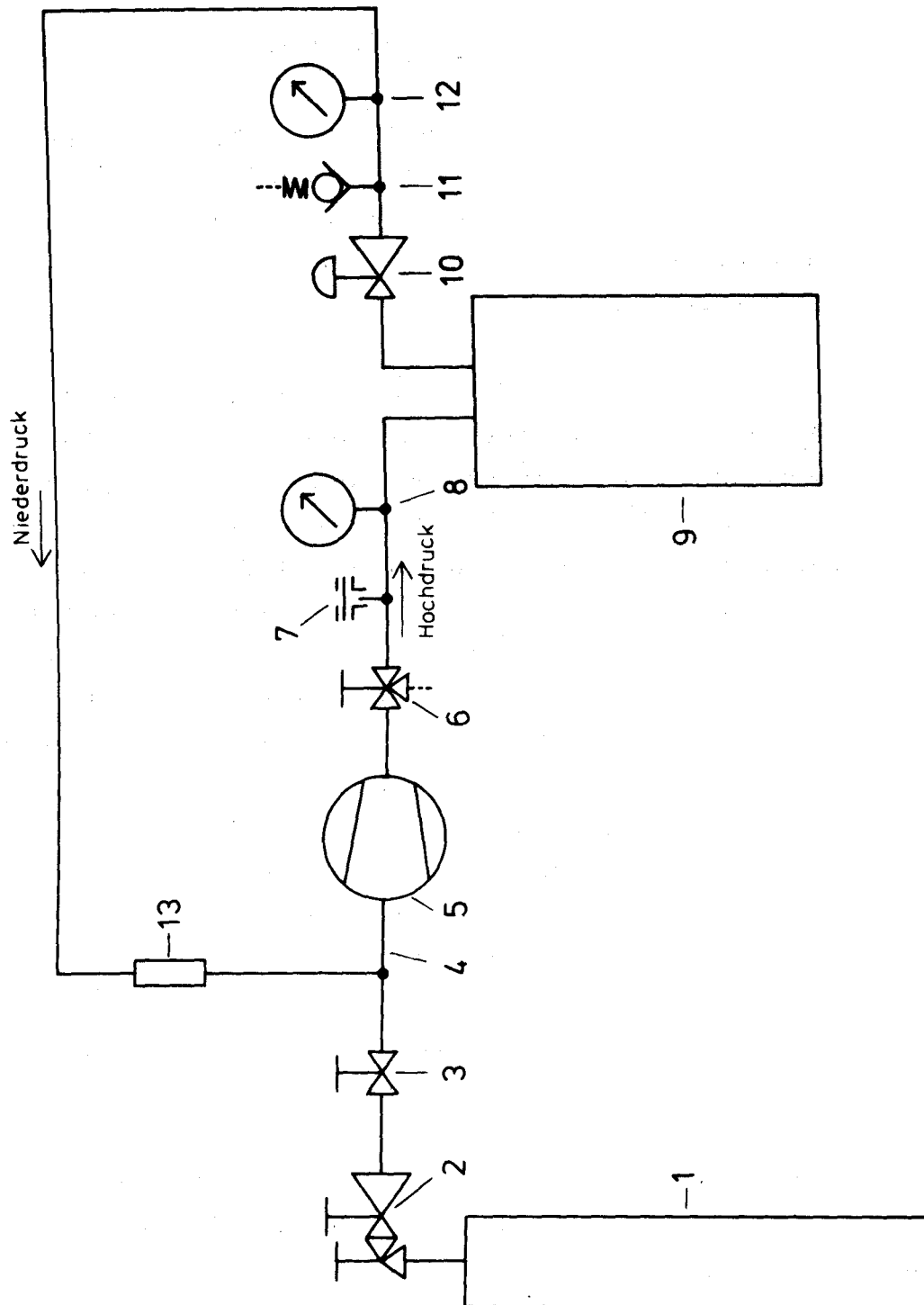


Abb. 2.1 Hochdruckanlage zur Züchtung von Salzen unter Gasdrucken

Tab. 2.1

Stückliste zu Abb. 2.1

- 1 Gasflasche
- 2 Druckminderer (bis 40 bar ausgangsseitig)
- 3 Absperrventil
- 4 VA-Rohr (innen \varnothing 2.4 mm / außen \varnothing 6.4 mm)
- 5 Kompressor (Aminco Typ 46-14025)
- 6 Abblauventil
- 7 Berstscheibensicherung (max. Druck 250 bar)
- 8 Heise - Präzisionsmanometer
- 9 Autoklav (Aminco Typ 41-14195)
- 10 Druckhalteventil (40 bar niederdruckseitig)
- 11 Überdruckventil (max. Druck 50 bar)
- 12 Manometer
- 13 Filter

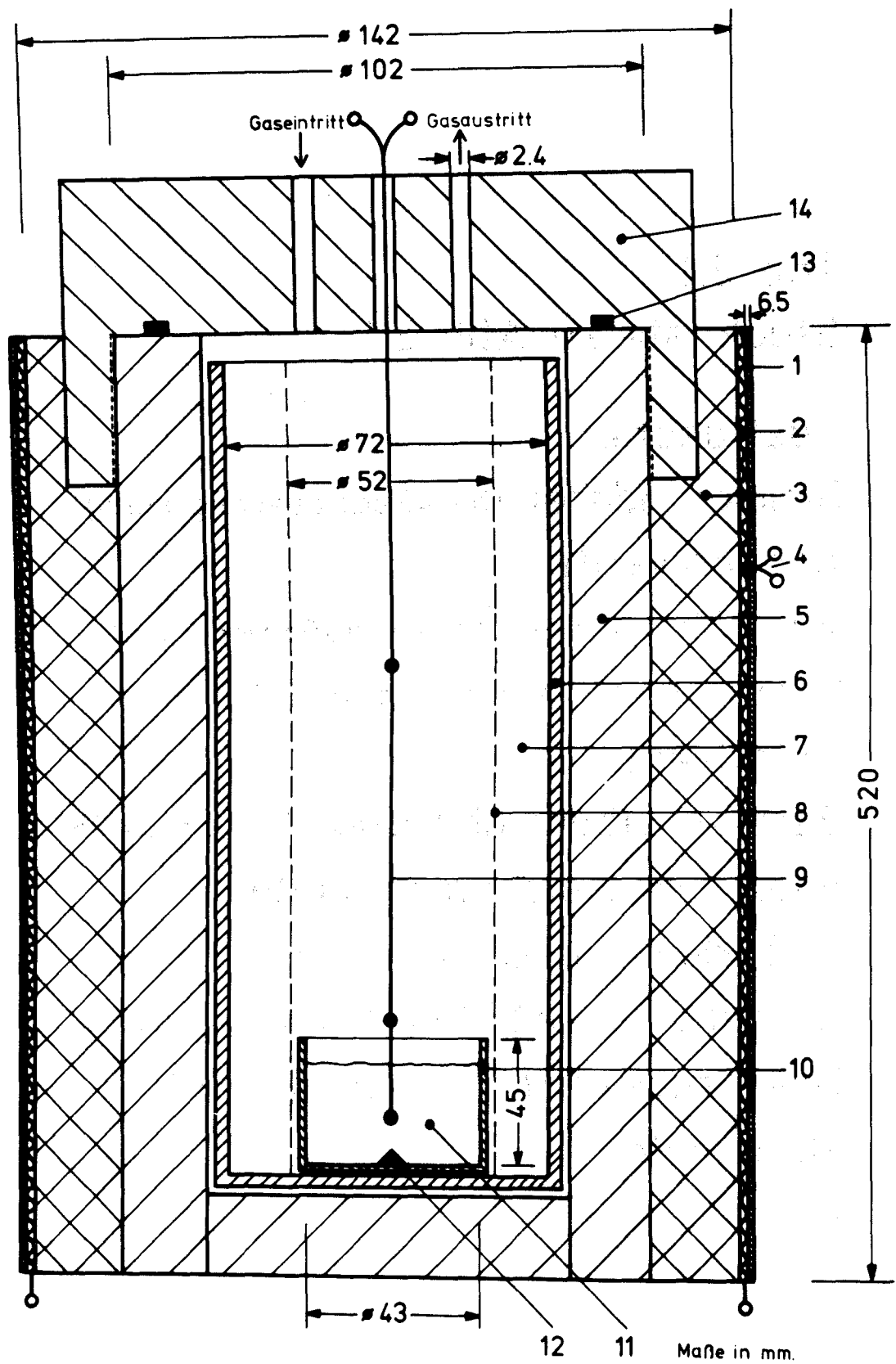


Abb. 2.2 Detailzeichnung des Autoklaven

Tab. 2.2

Stückliste zu Abb. 2.2

- 1 Isoliermantel (VA-Stahl)
- 2 Heizwicklung
- 3 Stahlmantel
- 4 Heißeleiter (Siemens Typ K17)
- 5 Druckbehälter - Mantel (Mangan-Stahl)
- 6 Pyrex - Zylinder
- 7 Silicagel
- 8 Netz (Maschenweite 1mm)
- 9 Ni Cr / Ni - dreifach - Thermoelement
- 10 Becherglas
- 11 Salzlösung
- 12 Keim
- 13 Cu - Dichtring
- 14 Autoklavenkopf (Mangan - Stahl)

50 °C gehalten. Dadurch, daß der Temperaturfühler (4) direkt hinter dem Isoliermantel (1) montiert war, wurde ein konstantes Temperaturbad von 50 °C für den ganzen Autoklaven geschaffen. Eine Montage des Temperaturfühlers im Druckbehälterraum hätte wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit insbesondere des Mangan-Stahl-Mantels (5) zu großen Temperaturschwankungen geführt. Mit einem 3-fach Thermoelement (9) wurde die Temperatur in der Salzlösung, in der Nähe der Lösungsoberfläche und im Gasraum gemessen und mit einem Schreiber über die ganze Versuchszeit hinweg registriert. Die Messungen zeigten, daß die Temperaturen an allen 3 Stellen nahezu gleich waren. Während der Versuchsdauer traten maximale Temperaturschwankungen von ± 1 °C auf.

2 Züchtung der Salze unter hohen hydrostatischen Drucken

Im zweiten Experiment wurde der Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Konzentration des Gases im Salz untersucht. Statt des Drei-Phasen-Systems, das in Kap. 2.1 behandelt wurde, wird hier das Zwei-Phasen-System Salzlösung \leftrightarrow Salz betrachtet. Da dieses System von der Atmosphäre abgeschlossen ist, kann das Salz nur durch Kühlen, nicht mehr durch Wasserentzug, gezüchtet werden, so daß lediglich KCl, nicht zusätzlich NaCl verwendet werden konnte. Dazu ist die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von NaCl im Wasser zu schwach.

Die Situation in diesem Experiment entspricht der in der Natur vorkommenden, wenn sich an der Oberfläche des Meerwassers oder eines Salzsees ein Kristall bildet und beim Sinken durch die mit der Wassertiefe abnehmende Temperatur wächst. Ab einer bestimmten Tiefe - im Meer nach Durchqueren des mixed layer - bleibt die Menge der gelösten atmosphärischen Gase konstant, da in dieser Tiefe kein Gasaustausch mehr mit der Atmosphäre stattfindet.

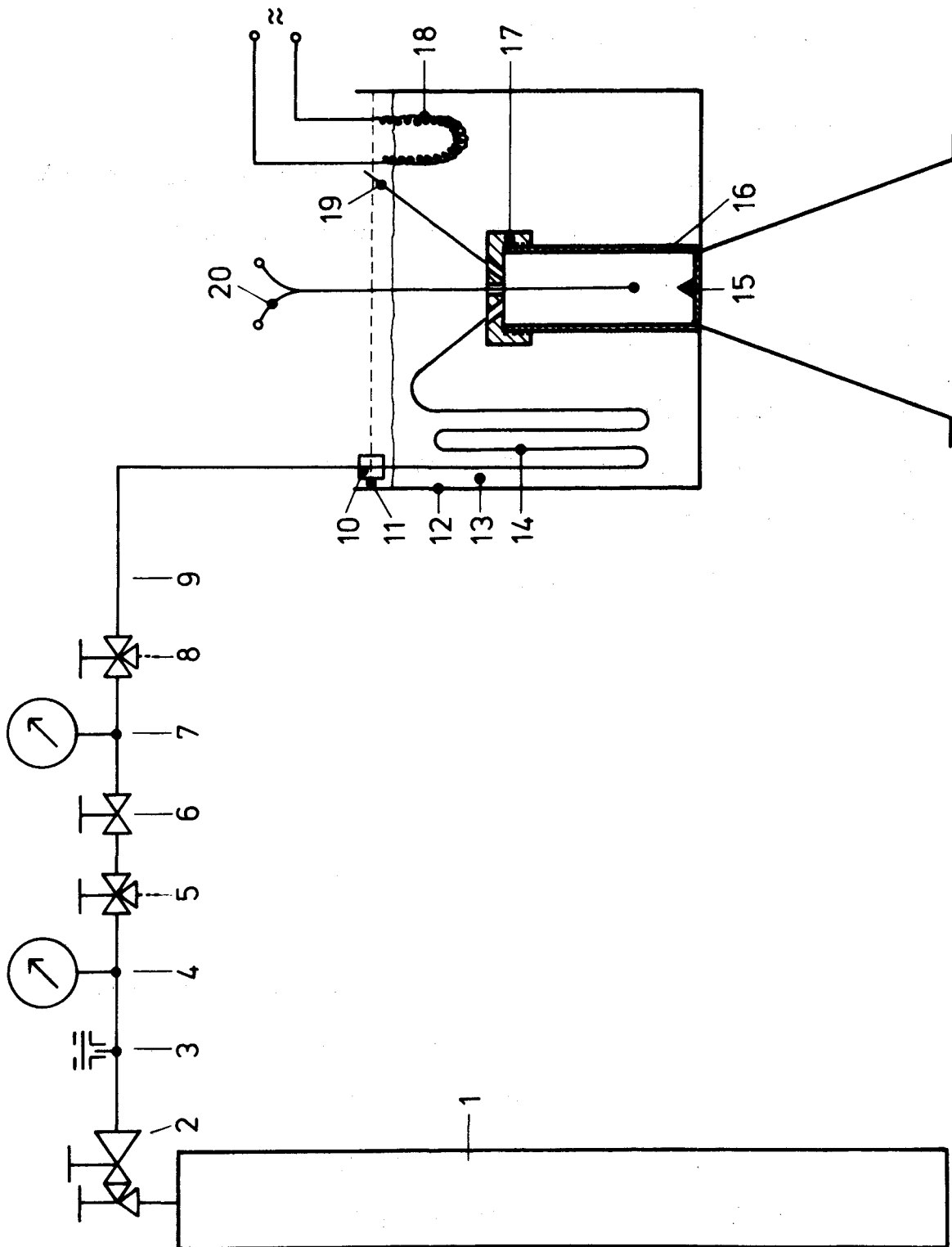


Abb. 2.3 Züchtung von K Cl unter hydrostatischen Drucken

Tab. 2.3
Stückliste zu Abb. 2.3

- 1 Gasflasche
- 2 Druckregler (i. V. Pressure Controllers Typ 133/80/ER/Z)
- 3 Berstscheibensicherung (max. Druck 250 bar)
- 4 Manometer
- 5 Abblßventil
- 6 Absperrventil
- 7 Heise-Präzisionsmanometer
- 8 Abblßventil
- 9 VA-Rohr (wie Pos. 4 in Tab. 2.1)
- 10 Übergangsstück
- 11 Niveau-Linie
- 12 Kessel (450 mm hoch / \varnothing 400 mm)
- 13 destilliertes Wasser
- 14 Rohrschlange (aus VA-Rohr wie Pos. 9) ca. 3 m lang
- 15 Keim
- 16 Autoklavenkörper (350 mm hoch / \varnothing 21 mm innen)
- 17 Autoklavenkopf (mit 3 Bohrungen \varnothing 2.4 mm)
- 18 Haake-Einhängethermostat
- 19 Rohrstück (aus VA-Rohr wie Pos. 9)
- 20 Fe-Konst-Thermoelement

Man erwartet, daß das Gas, dem Prinzip des kleinsten Zwangs gehorchend, infolge des hydrostatischen Drucks in den Salzkristall eingebaut wird, denn die Kompressibilität des Wassers ist sehr viel größer als die des Kristalls.

In Abb. 2.3 ist der Versuchsaufbau skizziert. Vor dem Versuch wird eine Waschflasche (250 ml Inhalt) mit einer bei 50 °C gesättigten KCl-Lösung gefüllt, in das Wasserbad (13), das ebenfalls auf 50 °C erwärmt wurde, gehängt und ca. 4 Stunden mit Argon gespült. Diese mit Argon und KCl gesättigte Lösung wird dann über die Rohrschlange (14) in den Autoklaven (16) so lange gegossen, bis das Niveau (11) erreicht ist. Das Rohrstück (19) wird jetzt mit einem Blindstopfen verschlossen, und mit dem Übergangsstück (10) wird der Hochdruckanschluß hergestellt.

Über das Regelventil (2) und den Hahn (6) wird Gas eingelassen, und ein Druck, maximal 200 bar, aufgebaut. Das Gas, u.z. Stickstoff, hat lediglich die Aufgabe, über die Schlange (14) einen hydrostatischen Druck auf die Lösung im Autoklaven (16) auszuüben. Dazu muß gewährleistet sein, daß die Rohrschlange (14) so lang ist, daß der Stickstoff während der Versuchsdauer von 4 Tagen nicht in die Lösung im Druckbehälter hineindiffundieren kann. Außerdem ist die Volumenverringerung der Lösung durch die Kompression zu berücksichtigen. Die notwendige Länge der Rohrschlange wurde folgendermaßen abgeschätzt: Die Volumenabnahme ΔV beträgt

$$\Delta V = \kappa \cdot V_0 \cdot \Delta p \leq 50 \cdot 10^{-6} \cdot 150 \cdot 200 = 1,5 \text{ ml},$$

wobei $\kappa = 50 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ die Kompressibilität des Wassers [7], $V_0 \sim 150 \text{ ml}$ das Volumen der Lösung (in (14), (16) und (19)) und $\Delta p = 200 \text{ bar}$ der maximale Druck ist.

Die Querschnittsfläche F der Lösung im Rohr beträgt

$$F = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi \cdot (2,4)^2}{4} = 4,5 \text{ mm}^2.$$

Die Länge Δh , um die die Flüssigkeit im Rohr gestaucht wird, ist damit:

$$\Delta h = \frac{\Delta V}{F} \approx 36 \text{ cm.}$$

Gemäß [8], S. 1-1443, beträgt die Diffusionskonstante D von N_2 in Wasser $2,34 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$. Nach der Gleichung von Einstein für die Brownsche Bewegung

$$\overline{x^2} = 2 D t$$

diffundiert N_2 in 4 Tagen

$$\sqrt{2 D t} = \sqrt{2 \cdot 2,34 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 24 \cdot 3600} \approx 4 \text{ cm}$$

weit in die Lösung.

Insgesamt muß die Rohrschlange also mindestens 40 cm lang sein.

Nachdem Druck auf der Lösung herrscht, wird das Wasserbad alle 3 Stunden um 1°C gekühlt. Die große Wärmekapazität des 50 l Wasser fassenden Reservoirs sorgt dafür, daß die Temperaturabnahme in der Lösung selbst genügend langsam vor sich geht, so daß KCl-Kristalle auf dem Keim (15) wachsen können. Die Salzausbeute dieses Versuchs betrug etwa 7 g.

3. Bestimmung der Gasgehalte in den Salzen

3.1 Meßmethode

Die gezüchteten Salzkristalle wurden getrocknet und auf eine Korngröße zwischen 0,5 und 1 mm gemörsert. Salzmen-gen zwischen 1 g und 2 g wurden in das Schiffchen (1) - siehe Abb. 3.2 - gefüllt. Die Ausheizanlage - Abb. 3.1 zeigt die Prinzipskizze - wurde dann auf 10^{-8} Torr evaku-iert. Alle Glaswege wurden durch Heizschlangen auf 150°C gehalten.

Nachdem der Ofen (3) auf 820°C aufgeheizt worden war, wurde das Salz mit der vakuumdichten Drehvorrichtung (1) in das Quarzrohr (4) - Abb. 3.2 - gekippt. Mit dem Tem-peratursteuergerät von Heräus Typ Kelvitron wurde die Temperatur auf 820°C gehalten. Da diese Temperatur oberhalb der Schmelztemperaturen von NaCl (801°C) und von KCl (781°C) liegt, bricht das Kristallgitter der Salze zusammen, und die gesamte Argonmenge kann aus den Salzen entweichen.

Über die Aceton/Trockeneis-Falle (4) und den mit Silber-wolle gefüllten Ofen (5) - Abb. 3.1 - gelangt das Gas in das Massenspektrometer (MS). Die Falle (4) fängt das Was-ser auf, das noch an den Salzkristallen angelagert war, der Ag-Ofen (5) absorbiert das beim Schmelzen der Salze entstehende Cl_2 .

Das Trennsystem des MS der Fa. Vacuum Generators Typ MM 12 F ist statisch: Die Ionen werden durch ein elek-trisches Feld, das von einer 4 kV-Hochspannung erzeugt wird, beschleunigt und durchqueren ein 60° -Magnet-Sektor-feld mit einem Krümmungsradius von 12 cm. Als Detektor wurde ein Faraday-Auffänger mit einer Entladungszeit von 200 ms benutzt. Der Massenbereich geht von 1 bis 450 amu, zudem können über einen 8-Kanal peak selector feste Mas-sen vorgewählt werden. Das Auflösungsvermögen des MS be-

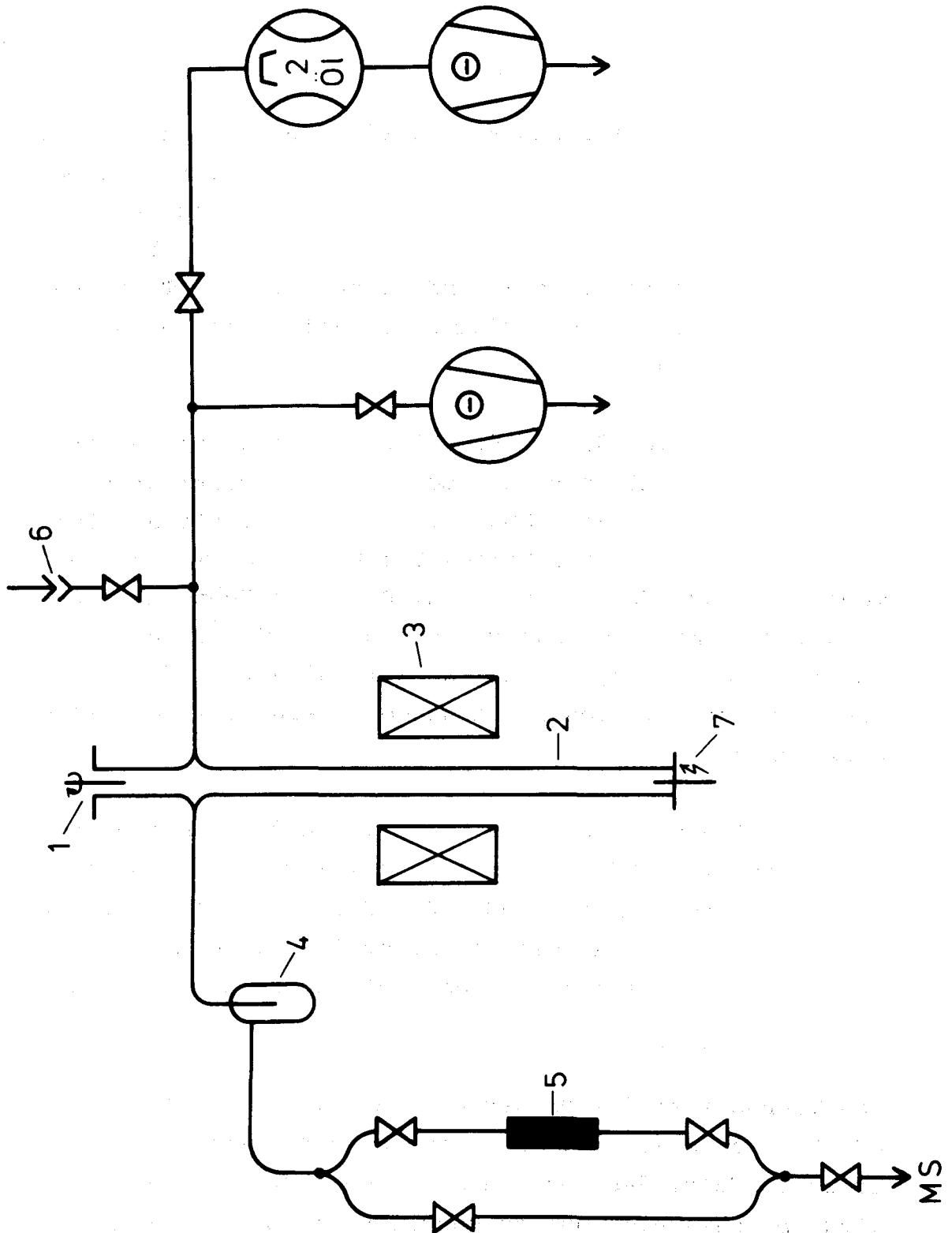


Abb. 3.1 Prinzipskizze der Ausheizanlage

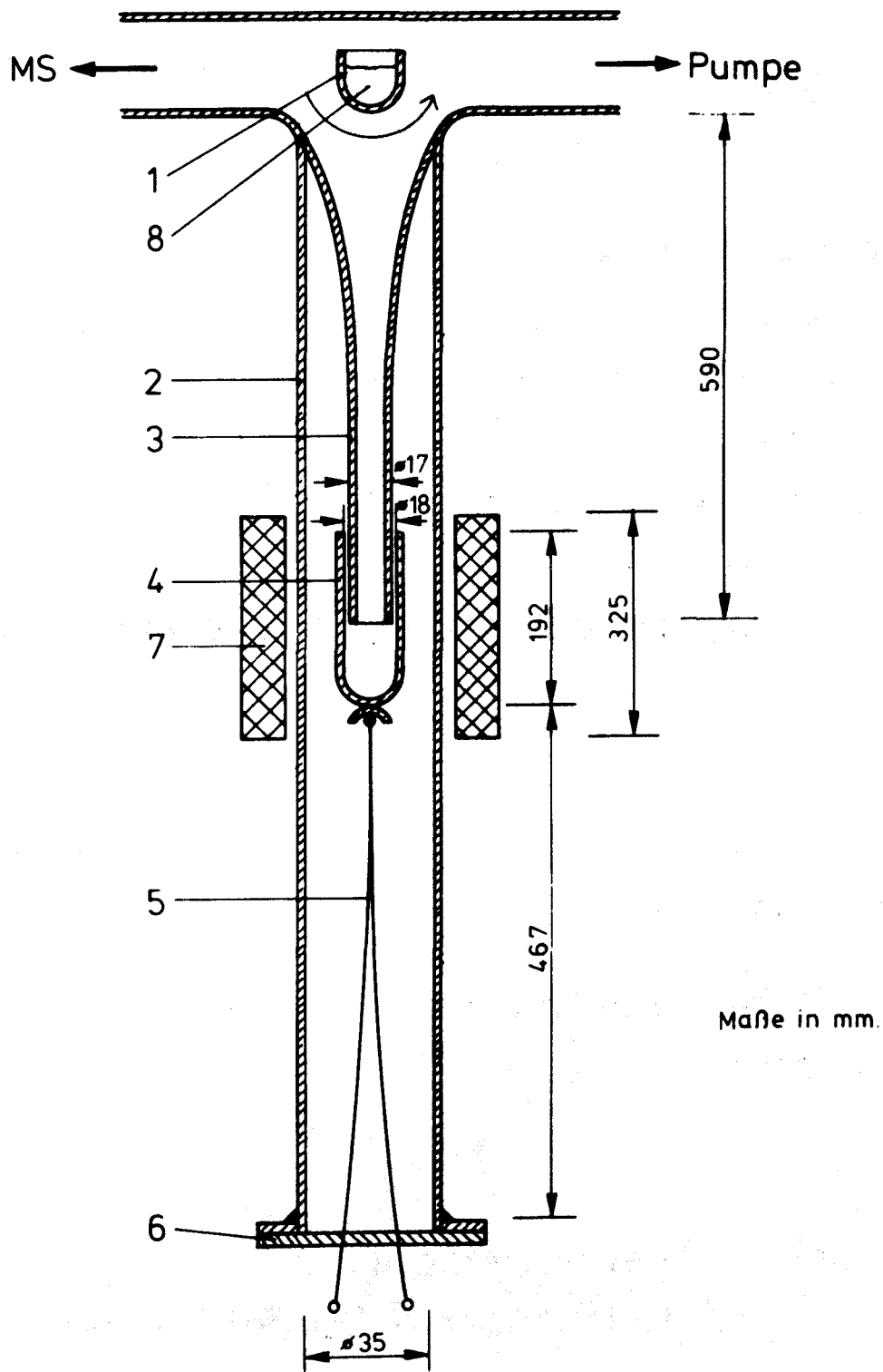


Abb. 3.2 Detailzeichnung des Quarzrohres

Tab. 3.1

Stückliste zu Abb. 3.1

- 1 Drehdurchführung
- 2 Quarzrohr
- 3 Ofen (Heräus Typ Rokia 4/30)
- 4 Kühlfalle
- 5 Ofen gefüllt mit Silberwolle
- 6 Schliffverbindung
- 7 elektrische Durchführung für Thermoelement

Tab. 3.2

Stückliste zu Abb. 3.2

- 1 Schiffchen aus Glas (Höhe 20 mm / \varnothing 22 mm)
- 2 Quarzrohr
- 3 "
- 4 "
- 5 Ni Cr / Ni - Thermoelement
- 6 Flansch mit elektrischer Durchführung
- 7 Ofen (wie Pos. 3 in Tab. 3.1)
- 8 Salz

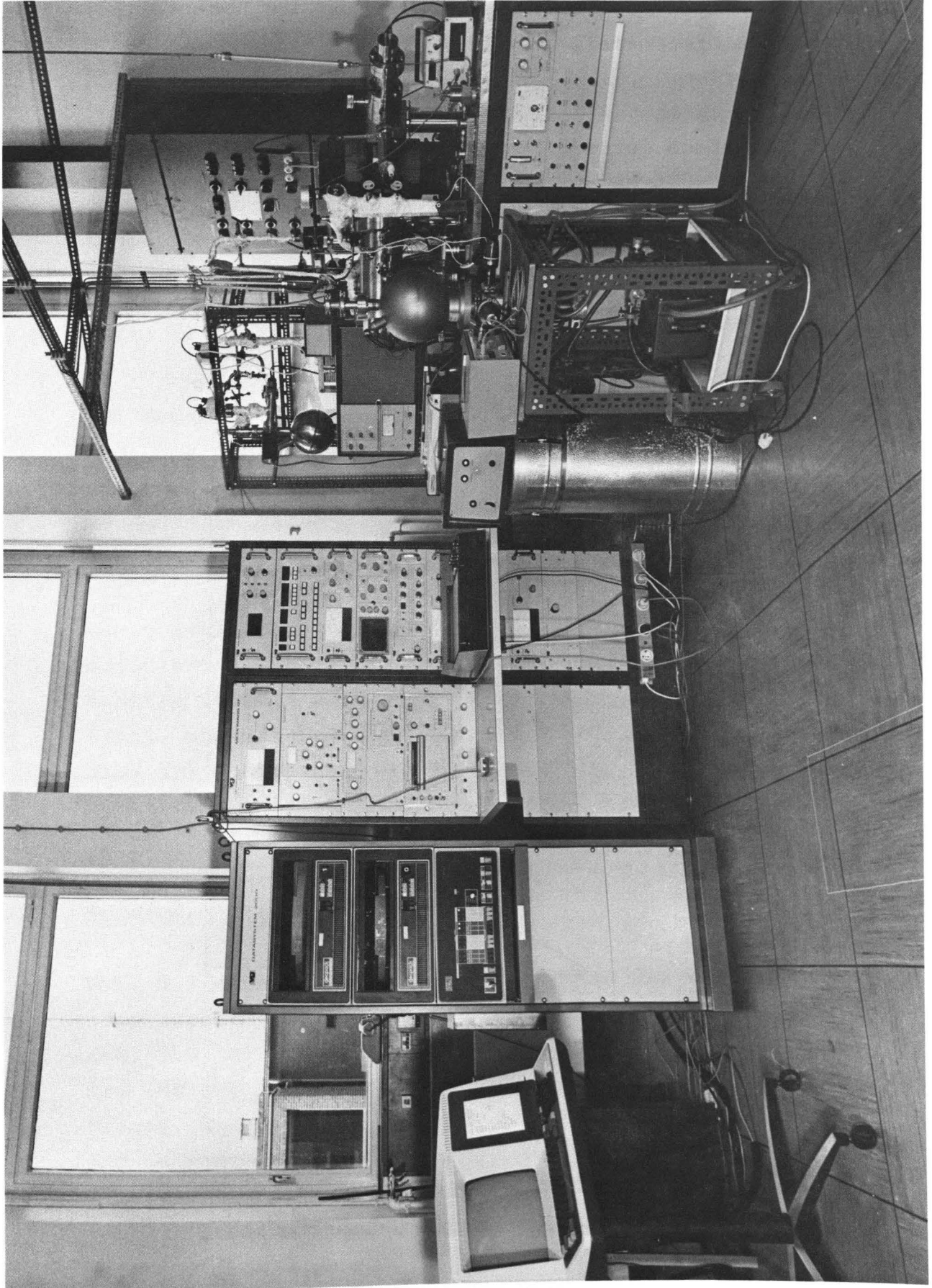


Abb. 3.3: Massenspektrometer-Anlage

trägt maximal 900. Die Ionenquelle und der Detektorbereich werden differentiell abgepumpt.

Das Foto in Abb. 3.3 zeigt die gesamte MS-Anlage. Über ein interface ist der Computer PDP 8e von DEC angekoppelt: er steuert das MS an, empfängt Meßdaten und verarbeitet sie.

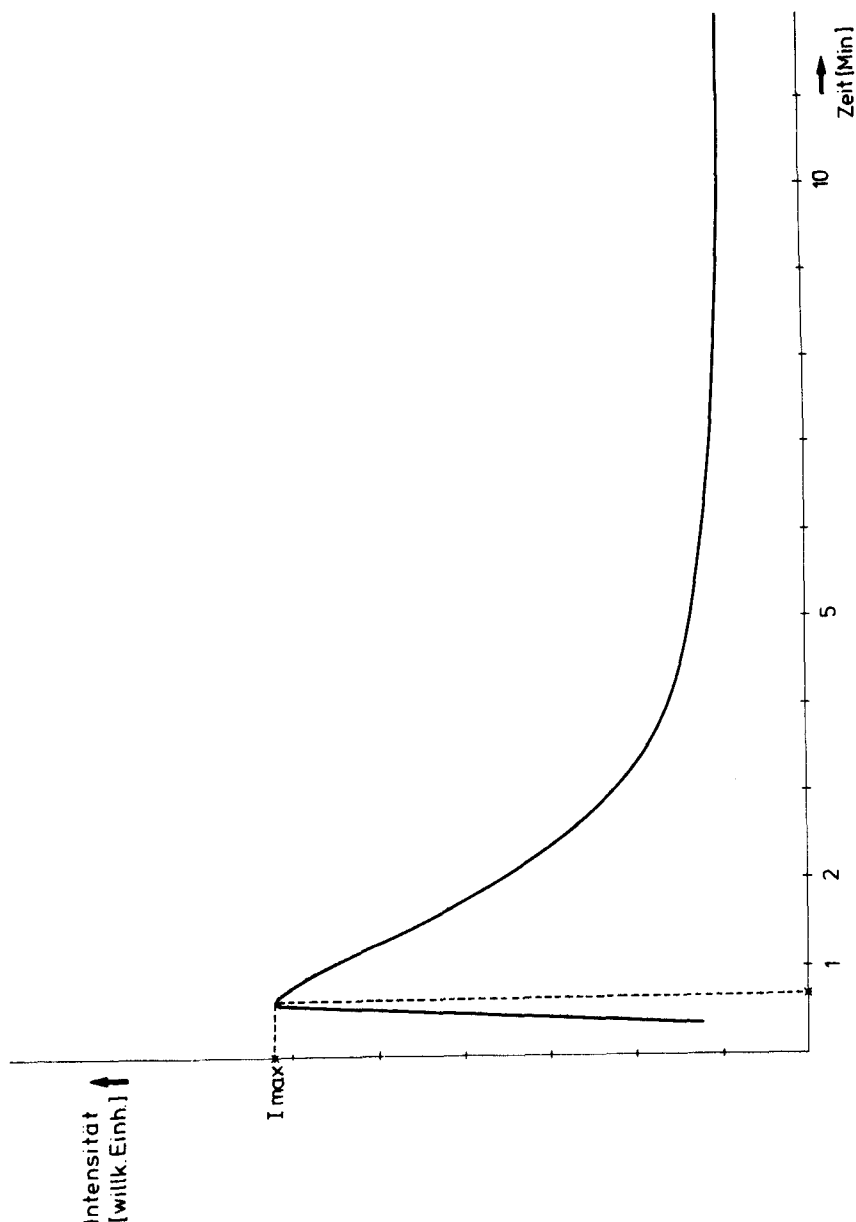


Abb. 3.4: Zeitlicher Verlauf der vom MS gemessenen Intensität, wenn die Salzprobe bei 820 °C ausgeheizt wird.

In Abb. 3.4 ist der Verlauf der vom MS gemessenen Intensität I über die Zeit t aufgetragen, während der das Salz bei 820°C isotherm ausgeheizt wird. Die Gesamtmenge Argon entspricht der Fläche F unter der Ausheizkurve.

Da die Pumprate exponentiell verläuft, d.h.

$$I = I_0 \exp(-kt) \quad \text{mit } k = \text{const},$$

$$\text{gilt: } F = \int_0^{\infty} I \, dt = \frac{I_0}{k} \sim I_0.$$

Der Gesamtgehalt des Argons ist also proportional I_0 , in Abb. 3.4 proportional I_{max} ; denn es tritt eine Zeitverzögerung dadurch ein, daß es je nach der Menge Salz einige Sekunden dauert, bis das gesamte Salz die Temperatur von 820°C angenommen hat.

Die quantitative Auswertung erfolgte durch Vergleich mit definierten Gasmengen. Dazu wurde eine Gasmaus mit bekanntem Volumen bei verschiedenen Drucken mit Argon gefüllt, und das Gas über die Schliffverbindung (6) - Abb. 3.1 - eingelassen. Der Eichfehler, verursacht durch statistische Schwankungen, war vernachlässigbar klein.

3.2 Meßergebnisse

Tab. 3.3 enthält die Meßergebnisse aus dem ersten Simulationsexperiment, das in Kap. 2.1 beschrieben wurde. In Abb. 3.5 ist die Argonkonzentration in NaCl und KCl über den während des Experiments herrschenden Gasdruck aufgetragen. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß zwischen der Gaskonzentration im Salz c und dem Gasdruck p ein linearer Zusammenhang besteht. Für das Zwei-Phasen-System Gas \nleftrightarrow Flüssigkeit gilt bekanntlich das Henry'sche Gesetz (siehe z.B. [9]): Der Partialdruck eines Gases ist seiner Konzentration in der Flüssigkeit proportional.

Tab. 3.3: Argongehalte in den Salzen, gezüchtet unter Gasdruck

NaCl

Druck [bar]	Argon-Konzentration [10^{-8} l NTP/g]
20	752
	774
100	4179
	4042
	4081
150	6104
	6196
	6154
200	9269
210	7411
	7843
	7536

KCl

Druck [bar]	Argon-Konzentration [10^{-8} l NTP/g]
10	319
20	549
	792
	702
100	2695
	3165
	3685
150	4458
	4770
	5450
200	5978
	6135
	6296

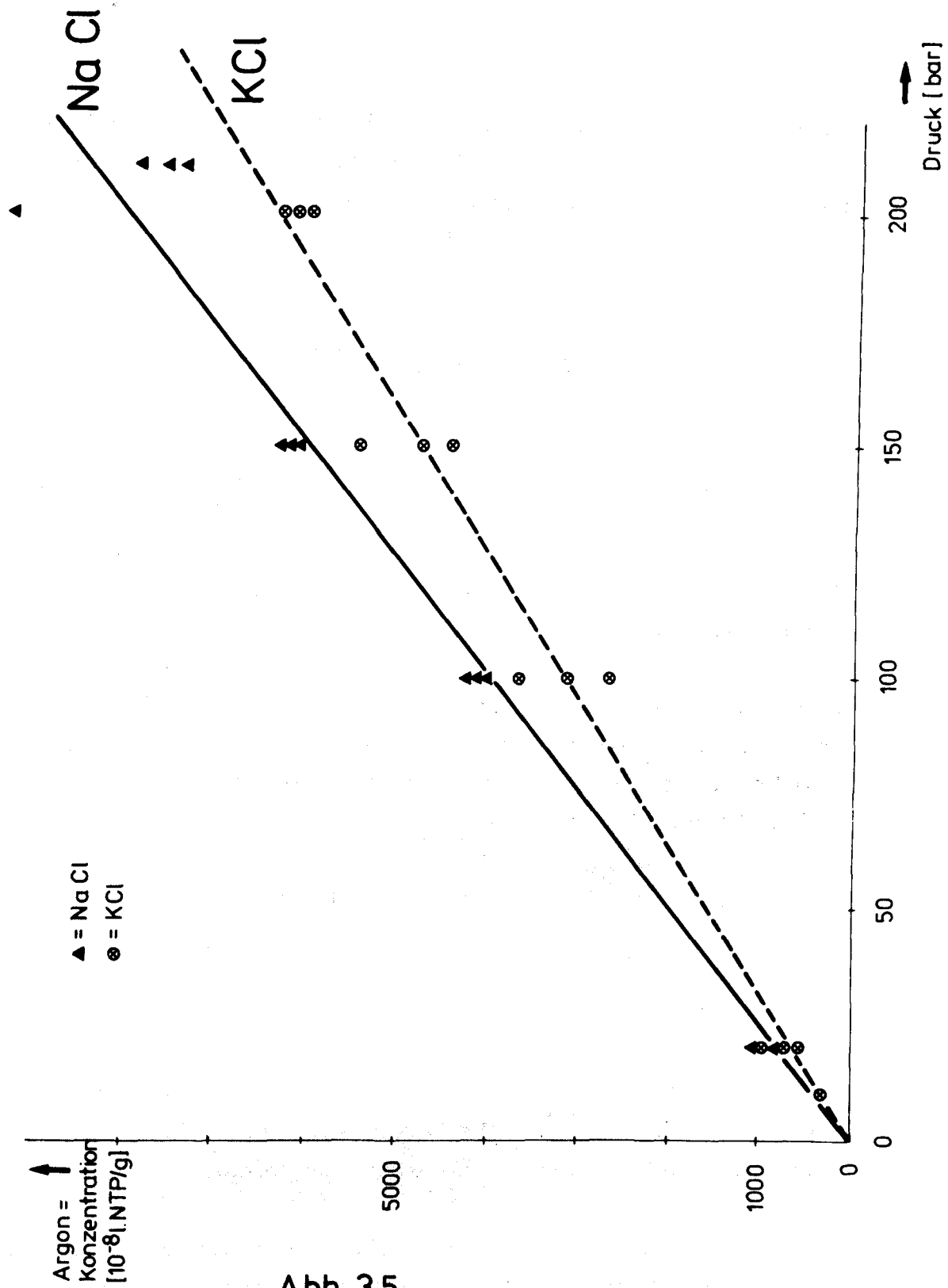


Abb. 3.5

Löslichkeit von Argon in NaCl und KCl in Abhängigkeit von dem Gasdruck, bei welchem die Salze gezüchtet wurden.

Entsprechend definiert man die Proportionalitätskonstante \tilde{K} :

$$\tilde{K} : = \frac{c}{p} \quad (3-1)$$

Durch Mittelung über alle \tilde{K}_i , die man aus den gemessenen Werten c_i und p_i in Tab. 3.3 berechnet, - der Index i bezeichnet die i -te Messung -, bekommt man für NaCl und KCl folgende Werte:

$$\tilde{K}_{\text{NaCl}} = 40 \pm 3 \quad [10^{-8} \text{ l NTP/g bar}] \quad (3-2)$$

$$\tilde{K}_{\text{KCl}} = 32 \pm 4 \quad [10^{-8} \text{ l NTP/g bar}] \quad (3-3).$$

In Abb. 3.5 sind die Geraden mit den Steigungen (3-2) und (3-3) eingezeichnet.

Statt der Konzentrationsangabe in (3-2) und (3-3) kann man die Gitterkonzentration, die Anzahl der Mole Argon pro Mol Salz, betrachten. Man bekommt dann für NaCl und KCl folgende Werte:

$$K_{\text{NaCl}} = 104 \pm 8 \quad [10^{-8} / \text{bar}] \quad (3-4)$$

$$K_{\text{KCl}} = 106 \pm 13 \quad [10^{-8} / \text{bar}] \quad (3-5).$$

(3-4) und (3-5) sagen aus, daß die Argon-Atome in beiden Salzarten auf die gleiche Weise eingebaut wurden; denn KCl und NaCl haben die gleiche Gitterstruktur.

Die kleine Streuung in (3-4) rührt von den Druckschwankungen her, wie in Kap. 2.1 erwähnt wurde. Die größeren Streuungen für KCl entspringen der inhomogenen Verteilung des Argons im KCl-Kristall, da der KCl-Kristall im Ver-

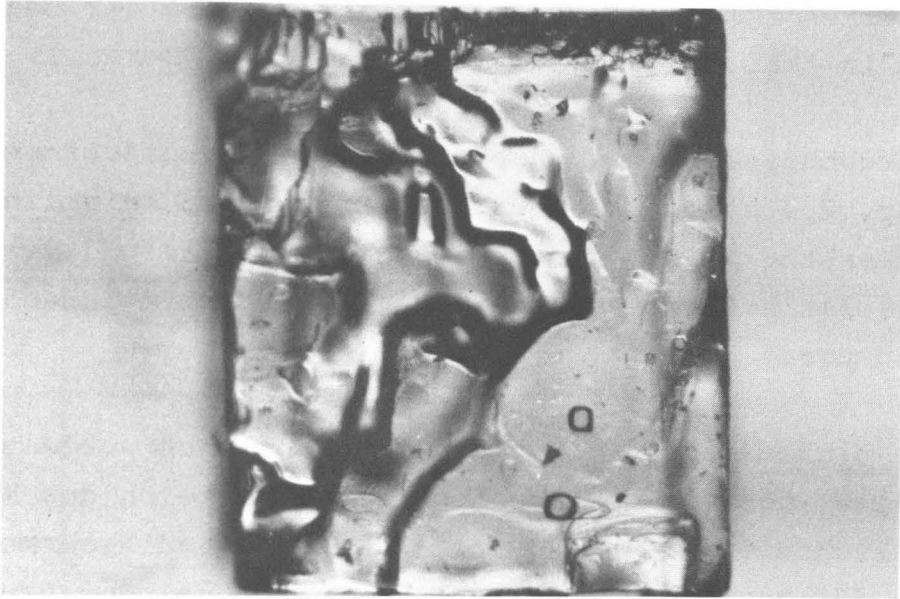


Abb. 3.6 NaCl-Kristall
(40-fache Vergrößerung)

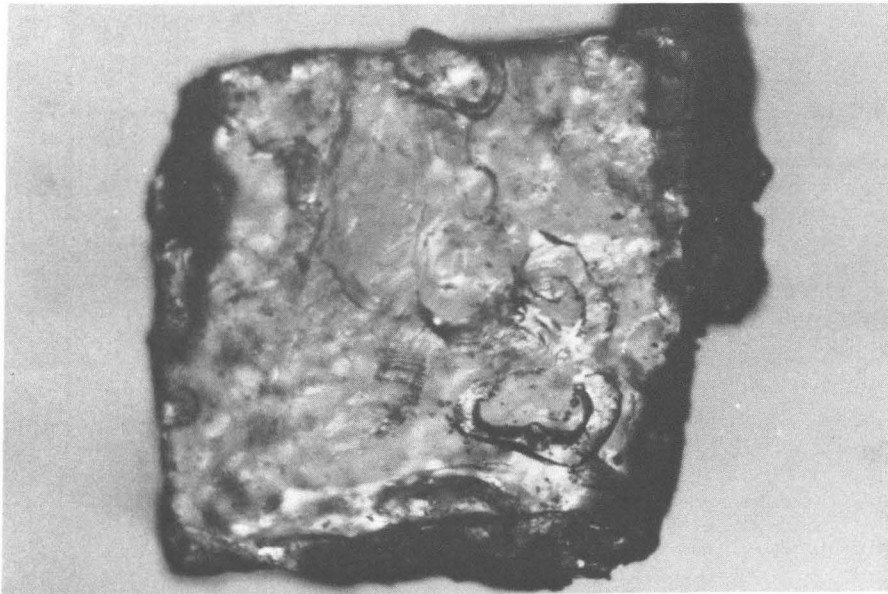


Abb. 3.7 KCl-Kristall
(40-fache Vergrößerung)

gleich zum NaCl-Kristall unregelmäßiger gewachsen ist. Dies erkennt man aus den Mikroskopaufnahmen der beiden Salze in Abb. 3.6 und 3.7 (40-fache Vergrößerung).

Die Ergebnisse aus dem zweiten Simulationsexperiment, das in Kap. 2.2 beschrieben wurde, zeigen, daß kein linearer Zusammenhang zwischen dem Gasgehalt im Salz und dem hydrostatischen Druck besteht. In Kap. 5.2.2 wird darauf näher eingegangen.

Durch Eichmessungen mit bekannten Gasmengen wurde sichergestellt, daß der gesamte benutzte Meßbereich des MS im dynamischen Bereich [10] lag, d.h. daß in diesem Meßbereich die gemessene Intensität proportional dem Druck des Argons in der Ausheizanlage war.

Die Empfindlichkeit für die Messung der im abgeschlossenen System gezüchteten Salze war 30 mal größer als die, die zur Messung der im offenen System gezüchteten Salze benötigt wurde.

Tab. 3.4: Argongehalte in KCl, im abgeschlossenen System
unter hydrostatischem Druck gezüchtet

Druck [bar]	Argon-Konzentration [10^{-9} l NTP / g]	Gitterkonzentration [10^{-9}]
1	173	576
	167	556
10	229	762
	221	736
	224	746
20	257	854
	273	909
	272	906
100	288	957
	290	966
	250	832
120	351	1169
	312	1039
180	335	1114
	341	1135
	299	995
190	371	1235

4. Einbau des Argons in den Salzen

4.1 Qualitative Untersuchungen

Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der aus einem KCl-Kristall, der unter Gasdruck gezüchtet worden ist, entweichenden Argonmenge, wobei das Salz mit 200°C/h aufgeheizt wurde. Das Massenfenster des MS war auf 39,5 bis 40,5 amu eingestellt. Pro $^{\circ}\text{C}$ wurde ein Intensitätswert gemessen, so daß sich ein kontinuierlicher Kurvenverlauf - Intensität über Temperatur - ergab.

Lineare Aufheizkurven von NaCl weisen ebenso wie die von KCl zwei Peaks auf: die Maxima verschieben sich lediglich zu höheren Temperaturen hin, u.z. liegt das Maximum des ersten Peaks bei 380°C , das Maximum des zweiten bei 800°C . Freyer und Wagener ([2], [3]) beobachteten ebenfalls zwischen 350 und 400°C einen Gasausbruch beim linearen Aufheizen von natürlichen Salzen.

Der Intensitätspeak beim Schmelzpunkt ist leicht zu erklären: Das Kristallgitter bricht zusammen und die tief im Kristallvolumen eingebauten Argon-Atome können entweichen. Dagegen ist die Ursache für den Gasausbruch bei 353°C nicht so offensichtlich. Isothermes Ausheizen bei 400°C ergab, daß 80 % des gesamten Argongehaltes bereits bei dieser Temperatur ausbrechen. Man könnte zunächst annehmen, daß sich diese Gasmenge nicht im Kristallvolumen, sondern in Blasen oder zwischen Korngrenzen befindet. Mikroskopaufnahmen (Verstärkung 500) ließen keine Blasen erkennen, jedoch Korngrenzen und Versetzungslinien von der Dicke bis zu $10\ \mu$ (siehe Abb. 4.2).

Gegen einen burst, der von Argon herrührt, das nicht im Kristallvolumen eingebaut war, spricht jedoch die Form des Ausheizpeaks. In diesem Fall wäre der Anstieg zu Beginn des Peaks fast unendlich groß, und die Intensität würde rasch abfallen: die Peakform wäre also asymmetrisch.

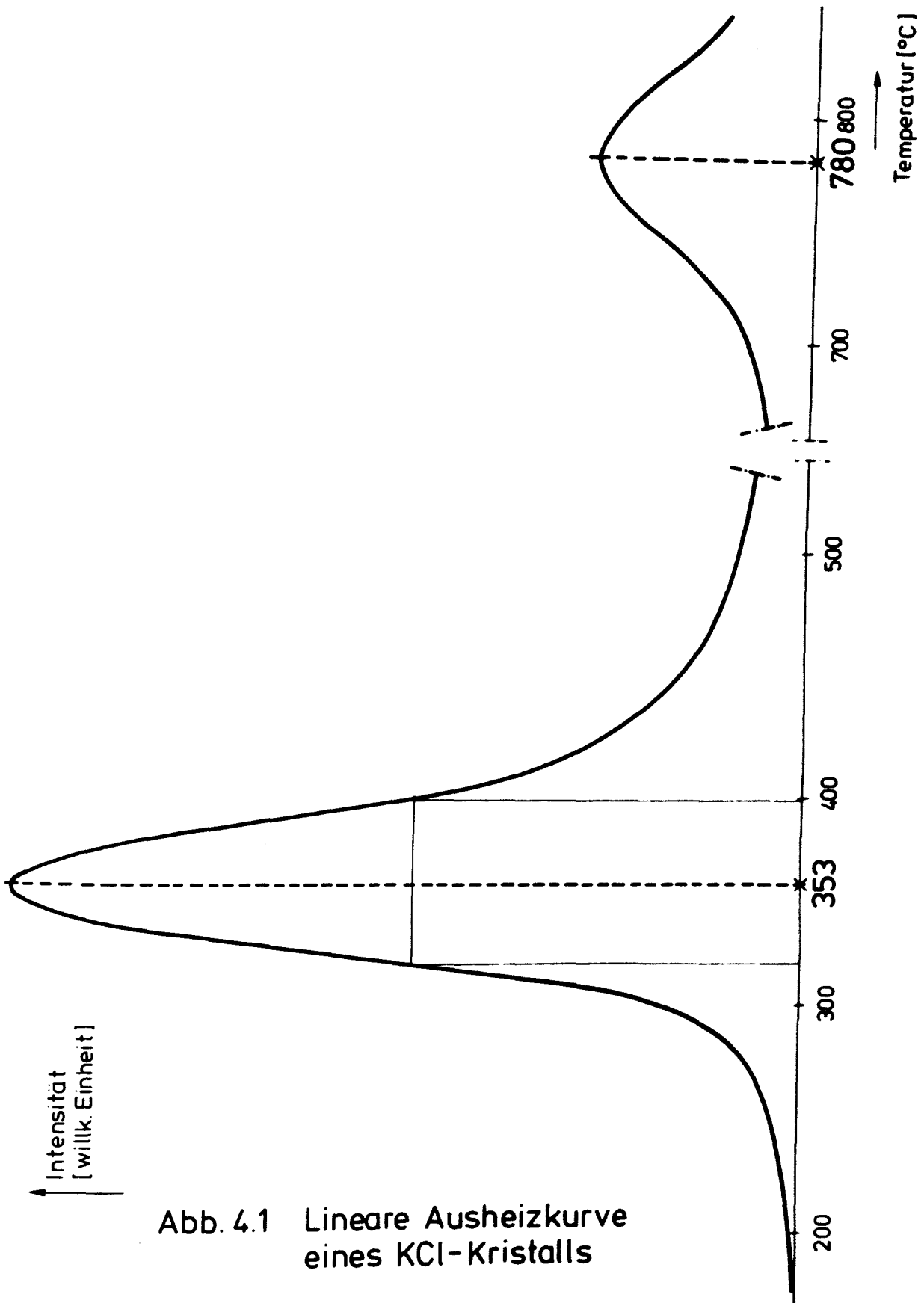


Abb. 4.1 Lineare Ausheizkurve eines KCl-Kristalls



10 μ

Abb. 4.2: Korngrenzen in einem NaCl-Kristall
(500-fache Vergrößerung)

Die symmetrische Form des Peaks ist jedoch vergleichbar mit der Form der Ausbruchpeaks, die sich bei der Desorption von Gasen aus Oberflächen des Kristalls ([11], [12]) ergeben.

Zaborenko und Mochalova [13] fanden dasselbe Phänomen beim Ausheizen von KCl, das mit Radiothorium gesättigt war. Zwischen 340 und 410 °C trat ein starker Thoron-Ausbruch auf; der Anstieg der Ausbruchrate war bezüglich der Temperatur ungefähr linear. Simultane DTA- und DLA-Untersuchungen führten sie zu der Annahme, daß in diesem Temperaturbereich eine homeomorphe Umwandlung des Kristalls stattfindet. Diese Umwandlung trat nur bei polymorphen KCl-Kristallen auf; beim Aufheizen eines monolithischen, mit Radiothorium gesättigten KCl-Kristalls war kein Gasburst bis zum Schmelzpunkt zu erkennen. Ähnliche Phasenumwandlungen wurden an NaNO_3 [14] beobachtet.

Die in dieser Arbeit betrachteten KCl- und NaCl-Kristalle wurden in einer simultanen DTA-DTG-Anlage bis 500 °C aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Die DTA-Kurve wies beim Aufheizen einen kleinen Peak bei 350 °C (KCl) bzw. 380 °C (NaCl) auf, was auf einen schwachen endothermen Effekt hinweist. Die Abkühlungskurve zeigte keinen Peak mehr: Die Umwandlung ist also nicht reversibel. Ein weiterer Beweis für eine stattfindende Phasenumwandlung ist die Tatsache, daß das Salz oberhalb der Peaktemperatur eine Trübung erfährt.

Zusammenfassend könnte man den Gasburst zwischen 350 und 400 °C folgendermaßen interpretieren: Das polymorphe Salz zerfällt in einzelne Einkristalle, die Korngrenzen brechen dabei auf, und der Salzkristall wird ungeordnet. Dabei wird die Oberfläche des Salzes um ein Vielfaches größer, so daß die Argon-Atome näher an der Oberfläche sitzen und schneller hinausdiffundieren können.

Die niedrigere Temperatur im burst-Maximum von KCl gegenüber NaCl läßt sich durch die früh eintretende Verdampfung von KCl erklären. Die MVT (minimum vaporization temperature) für KCl liegt bereits bei 350 °C (siehe Table I in [15]).

4.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Quantitative Aussagen über den Diffusionsmechanismus und über den Einbau der Argon-Atome im Salzgitter bekommt man aus den Aktivierungsenergien für die Diffusion. Zunächst werden die Edelgasatome betrachtet, die sich in der Nähe von Oberflächen, Korngrenzen bzw. Versetzungen befinden. Deren Ausbruch wird, wie in Kap. 4.1 gezeigt, durch den ersten Peak in der linearen Aufheizkurve charakterisiert.

In [16] untersuchten Kelly, Jech und Matzke die Edelgasdiffusion in ionenbestrahlten Kaliumhalogeniden, wobei Bestrahlungsenergien bis zu 85 keV verwendet wurden; die

Edelgase werden dabei lediglich in einer schmalen Oberflächenschicht eingebaut. Sie stellen eine Korrelation zwischen der Peakbreite eines Gasausbruchs und den möglichen Ausbruchmechanismen her. In Table 2 [16] sind solche Korrelationswerte für KCl angegeben. Die Halbwertsbreite des Peaks in Abb. 4.1 beträgt 71 °C und ist damit größer als diejenige, die in Table 2 [16] für eine "single-jump motion" angegeben ist.

Das bedeutet, daß man nicht eine einzelne diskrete Aktivierungsenergie für die Diffusion dieser Argon-Atome angeben kann. Vielmehr liegt es nahe, von einem kontinuierlichen Spektrum von Aktivierungsenergien auszugehen. Bezeichnet $F(\Delta H)$ das Verhältnis der bei der Aktivierungsenergie ΔH ausgebrochenen Gasatome zum gesamten Gasgehalt, so ist

$$F = \frac{1}{\Delta H_2 - \Delta H_1} \int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} F(\Delta H) d\Delta H \quad (4-1)$$

der Durchschnittswert über alle $F(\Delta H)$. Dabei wurde angenommen, daß alle ΔH -Werte zwischen dem Minimum ΔH_1 und dem Maximum ΔH_2 gleich gewichtet sind.

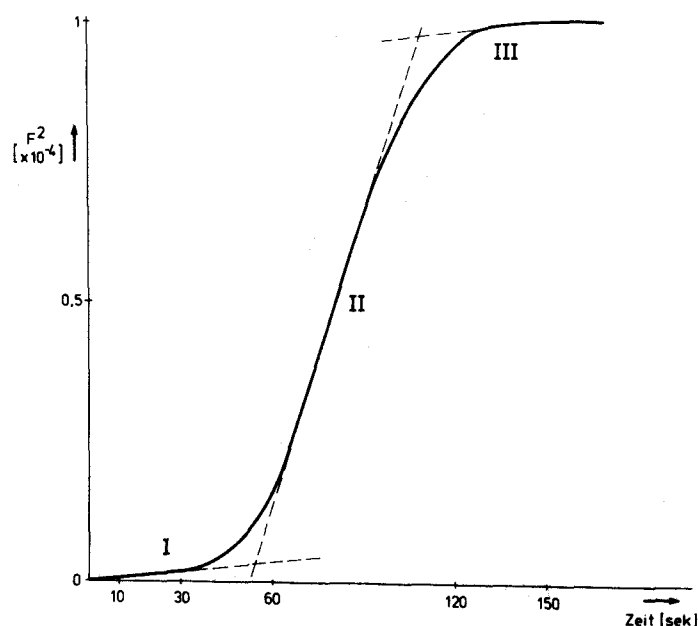


Abb. 4.3: Ausbruch des Gases - bezogen auf die totale Gasmenge -, wenn das Salz bei 400 °C isotherm ausgeheizt wird.

Kelly [17] errechnete für F eine lineare Temperaturabhängigkeit:

$$F = \frac{RT}{\Delta H_2 - \Delta H_1} \ln \gamma_0 k_0 t - \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2 - \Delta H_1} \quad (4-2).$$

Werte für γ_0 und k_0 sind in [17] angegeben, $t = 12$ sec. Wertet man mit (4-2) die Kurve in Abb. 4.1 im Temperaturbereich $300 - 340^\circ\text{C}$ aus, so bekommt man für ΔH_1 und ΔH_2 folgende Werte:

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 836 \text{ cal/Mol} = 0,04 \text{ eV} \\ \Delta H_2 &= 4128 \text{ cal/Mol} = 0,18 \text{ eV.} \end{aligned} \quad (4-3)$$

Lagerwall und Schmeling schlagen in [18] vor, nicht-ideale Gasausbrüche, also bursts, mittels isothermer Ausheizkurven zu analysieren, indem F^2 über die Ausheizzeit t aufgetragen wird. Es ist $\frac{d}{dt} F^2 \sim D$, wobei D die Diffusionskonstante ist, die bei nicht-idealer Diffusion zeitabhängig ist: $D = D(t)$. In Abb. 4.3 ist F^2 über t für einen KCl-Kristall aufgetragen, der bei 400°C isotherm ausgeheizt wurde. Man kann drei Bereiche für die Diffusion unterscheiden: Im Bereich I diffundiert das Gas offensichtlich ideal aus dem Kristall, im Bereich II findet der Gasburst statt, im Bereich III tritt wieder ideale Diffusion auf.

Aus den drei eingezeichneten Steigungen lassen sich die Diffusionskonstanten D_I , D_{II} , D_{III} gemäß Formel (6-2) in [18]

$$F^2 = \frac{4}{\pi} \left(\frac{S}{V}\right)^2 Dt \quad (4-5)$$

berechnen. $\frac{S}{V}$ ist das Verhältnis Oberfläche zu Volumen der Salzkörner. Die Körner waren 0,5 bis 1 mm groß, entsprechend streuen auch die Werte für die Diffusionskonstanten:

$$3,35 \times 10^{-8} \leq D_I \leq 1,35 \times 10^{-7} \quad (4-6)$$

$$9,43 \times 10^{-7} \leq D_{II} \leq 3,77 \times 10^{-6} \quad (4-7)$$

$$3,77 \times 10^{-8} \leq D_{III} \leq 1,51 \times 10^{-7} \quad (4-8)$$

D ist dabei in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ angegeben; die Form der Körner wurde als Würfel angenommen.

Die Werte D_{II} und D_{III} sind nicht exakt, da Formel (4-5) nur bis $F = 0,3$ gültig ist [19].

Auswertung einer $F(\sqrt{t})$ -Kurve, die sich bei isothermem Ausheizen eines KCl-Kristalls bei 800°C ergibt, liefert für die Diffusionskonstante den Wert

$$3,71 \times 10^{-6} \leq D \leq 1,4 \times 10^{-5} \quad (4-9).$$

Vermöge der Beziehung (siehe z.B. [20])

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (4-10)$$

läßt sich aus dem $\ln D - \frac{1}{T}$ - Diagramm, dem sog. Arrhenius-Diagramm, die Aktivierungsenergie ΔH für die ideale Diffusion berechnen. Zieht man zu dieser Berechnung die Werte für D in (4-6) und (4-9) heran, so ergibt sich:

$$\Delta H_{\text{ideal}} = 16,3 \text{ k cal/Mol} = 0,71 \text{ eV} \quad (4-11).$$

Der Wert in (4-11) stimmt gut mit den $0,6 \text{ eV}$ überein, die Richter und Zimen [21] gemessen haben. Bei diesem Experiment wurden KCl-Einkristalle im Reaktor mit schnellen Neutronen beschossen, die entsprechend den Reaktionen $\text{K}^{39} (n, p) \text{Ar}^{39}$ und $\text{K}^{41} (n, p) \text{Ar}^{41}$ Argon-Atome erzeugten, die homogen im Kristall verteilt waren. Bei Temperaturen oberhalb 400°C waren die Strahlenschäden im Kristallgitter ausgeheilt und die Argonatome konnten "ideal" aus dem Kristall diffundieren.

4.3 In welchen atomaren Hohlräumen sitzt das Argon?

Es gibt zwei mögliche Hohlräume für die Argonatome in den Ionenkristallen, NaCl und KCl: 1. Leerstellen (Anionen-, Kationen- und Doppelleerstellen), 2. Zwischengitterplätze, u.z. die stabile raumzentrierte Position. Lidiard und Norgett berechnen in [22] die absoluten Energien, die Aktivierungs- und Bindungsenergien für verschiedene Ionenkristall/Edelgas Systeme.

Die Werte in (4-3) $0,04 \text{ eV} \leq \Delta H \leq 0,18 \text{ eV}$ sind vergleichbar mit den Bindungsenergien für die Argon-Atome in KCl, die in Table III [23] für die drei verschiedenen Leerstellen angegeben sind. Für die Argon-Atome, die in der Nähe von Oberflächen eingebaut sind, braucht offensichtlich keine Aktivierungsenergie für die Diffusion berücksichtigt zu werden. Die Argon-Atome, die tiefer im Kristallinnern sitzen, haben dagegen noch eine Aktivierungsenergie zu überwinden: $0,15 - 0,22 \text{ eV}$ nach Table I in [22].

Insgesamt brauchen sie also eine Diffusionsenergie von ca. $0,4 \text{ eV}$ (siehe Table III in [23]). Dieser Wert liegt unter dem in (4-11). Die Diskrepanz kann durch eine zusätzlich stattfindende Gas-Gas-Wechselwirkung [16] oder durch eine Assoziation der Gasatome an Leerstellen-cluster [23], die sich gemeinsam durch den Kristall bewegen, erklärt werden.

Abb. 3.5 zeigt oberhalb 150 bar eine Tendenz zur Sättigung der Argonkonzentration in NaCl und KCl. Um die Frage nach dem Sättigungsverhalten bei den unter Gasdruck gezüchteten Salzen genauer zu untersuchen, ist zunächst die bei der Züchtungstemperatur (50°C) erzeugte Zahl von Fehlstellen, die sog. thermische Fehlordnung, zu ermitteln.

Nach Hauffe [24] sind die Alkalihalogenide Schottky - fehlgeordnet; es entsteht keine nennenswerte Zahl von Ionen im Zwischengitterraum. Die Gitterkonzentration der Schottky - Fehlstellen x_s bei 50°C läßt sich nach Gleichung (2.55) bzw. (2.64) in [24] angeben:

$$x_s = 64 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta E}{RT} \right) = 2,4 \cdot 10^{-13} \quad (4-12),$$

wobei $\Delta E = \frac{1}{2} \cdot 1,86$ eV die Energie ist, um eine Ionenleerstelle zu schaffen. (4-12) besagt, daß die thermische Fehlordnung keine Rolle spielt.

Die Anwesenheit von zweiwertigen Kationen erhöht die Konzentration der Kationenleerstellen x_k beträchtlich ([24], [25]). Bei der Züchtung der Salze wurden Präparate benutzt, die eine Verunreinigung mit zweiwertigen Kationen von ca. 40 ppm besaßen. Setzt man $x_k = C$, wobei C die Konzentration der zweiwertigen Kationen bezeichnet, so beträgt die sog. chemische Fehlordnung:

$$x_k = 40 \cdot 10^{-6} \quad (4-13).$$

Bei den Gasdruckexperimenten in Kap. 2.1 wurden Argonkonzentrationen von maximal $200 \cdot 10^{-6}$ gemessen. 20 % der gesamten Argonmenge liegen tief im Kristallgitter, maximal also $40 \cdot 10^{-6}$. Man kann daraus schließen, daß diese Argonatome auf Kationenleerstellen sitzen, die durch die Anwesenheit zweiwertiger Kationen erzeugt wurden. Es muß jedoch eingeräumt werden, daß (4-13) eine grobe Schätzung ist: beispielsweise wurde die Verunreinigung mit zweiwertigen Anionen nicht berücksichtigt.

Versetzungen können Stellen wiederholbaren Wachstums innerhalb eines Kristalls sein und zur Keimbildung neuer Kristalle dienen. Schmalzried zeigt in [26], Kap. 3.3, daß sich um solche Versetzungen herum Leerstellenwolken bilden. Die restlichen, in der Nähe von Oberflächen oder Versetzungen eingebauten Argonatome könnten also auf solchen Leerstellen sitzen.

Bisher wurde angenommen, daß die Argonatome in Leerstellen sitzen. Pronko und Kelly [27] beschreiben die Diffusion von Kr im KCl, wobei sie davon ausgehen, daß sich das Kr auf den raumzentrierten Zwischengitterpositionen befindet. Sie errechnen Aktivierungsenergien, die ebenfalls gut mit den in Kap. 4.2 ermittelten übereinstimmen. Gegen einen Einbau

auf Zwischengitterplätzen spricht der geringe zur Verfügung stehende Raum für das Edelgas. Nach [28] betragen die größten Ausmaße des Hohlraums in der stabilen $(1/4, 1/4, 1/4)$ -Position für KCl $2,8 \text{ \AA}$, die kleinsten $1,8 \text{ \AA}$. Dieses Volumen ist etwa halb so groß wie das Volumen eines Argon-Atoms, dessen Radius $1,54$ bis $1,81 \text{ \AA}$ [29] groß ist, wenn man die Argon-Atome als harte Kugeln betrachtet. Der Platz, der einem solchen Hohlraum in NaCl zur Verfügung steht, ist zudem halb so groß wie der in KCl. Die Ergebnisse in Kap. 3.2 zeigten jedoch, daß die Gitterkonzentration von Argon in KCl und NaCl nahezu gleich waren. Außerdem ist die absolute Energie eines Argon-Atoms auf einem Zwischengitterplatz sehr hoch: $1,26 - 1,63 \text{ eV}$ für KCl nach Table I in [22]. Letztlich geht aus den Löslichkeitsdaten hervor - Kap. 5.1.4 -, auf welchen atomaren Plätzen die Argon-Atome sitzen.

5. Thermodynamische Behandlung

5.1 Drei - Phasen - System

5.1.1 Gleichgewichtsbedingungen

Das System Atmosphäre \leftrightarrow Salzwasser \leftrightarrow kristalliner Bodenkörper wurde in dem Versuch, beschrieben in Kap. 2.1, durch das System Gas \leftrightarrow gesättigte Salzlösung \leftrightarrow wachsender Kristall simuliert. Der Kompressor (5) in Abb. 2.1 sorgte für einen kontinuierlichen Gasdurchfluß. Neben der sehr langsamen molekularen Diffusion tritt somit eine Konvektion auf, so daß das Argon sich schneller in der Salzlösung (11) in Abb. 2.2 lösen kann. Nach einigen Stunden ist die Lösung mit Argon gesättigt. Für die Dauer des Versuchs von 7 Tagen kann man also die Lösung als mit Argon gesättigt - Sättigungskonzentration A^* - ansehen.

Das Kristallwachstum wird von der Überschußkonzentration $\Delta c = c - c^*$, auch "concentration driving force" ([31], Gleichung (8.2)) genannt, gesteuert. Dabei ist c^* die Sättigungskonzentration des Salzes, c die aktuelle Konzentration an der Oberfläche der Salzlösung; denn bei diesem Experiment wächst der Kristall durch Wasserentzug, hervorgerufen durch den Gasdurchfluß.

Gleichzeitig werden Argonatome an der Oberfläche absorbiert, so daß ebenfalls eine erhöhte Konzentration A von Argon dort auftritt. Die Absorption des Argons wird durch $\Delta A = A - A^*$ ([30], Gleichung (5-1)) bestimmt. Da beide Vorgänge - die Übersättigung von Argon und Salz an der Oberfläche - durch denselben Mechanismus, den Gasdurchfluß, verursacht werden, kann man annehmen:

$$\frac{\Delta A}{A^*} \approx \frac{\Delta c}{c^*} \quad (5-1).$$

Die Diffusionskonstanten der Argonatome in der Lösung und der Salzmoleküle selbst haben die gleiche Größenordnung, so daß an der Phasengrenze weder Quellen noch Senken von Argon entstehen.

Aufgrund dieser qualitativen kinetischen Betrachtung kann man das Drei-Phasen-System, das in Abb. 5.1 schematisch dargestellt ist, als im Gleichgewicht befindlich ansehen. Mittels der chemischen Potentiale

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5-2),$$

wobei $i = 1, 2, 3$ die Phase bezeichnet, und a_i die Aktivität von Argon in der Phase i ist, läßt sich die Gleichgewichtsbedingung thermodynamisch folgendermaßen ausdrücken:

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (5-3).$$

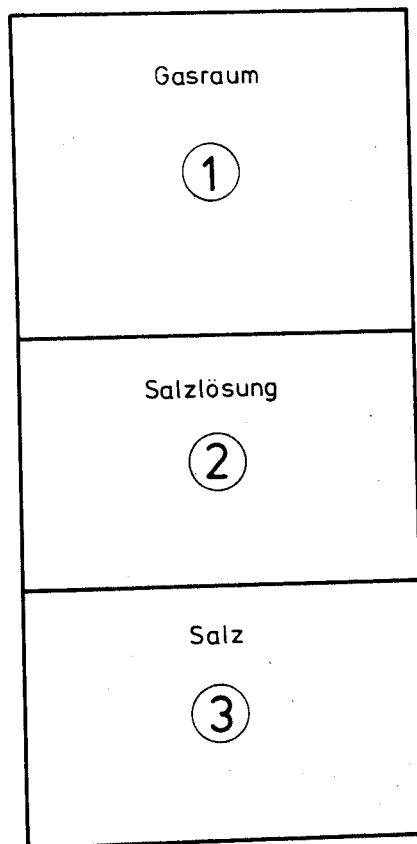


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des 3-Phasen-Systems

Der Argongehalt in den beiden kondensierten Phasen ist so gering, daß man von verdünnten Lösungen sprechen kann. Somit gilt für a_2 , a_3 das Henry'sche Gesetz [32]: die Aktivitäten a_2 und a_3 sind den Konzentrationen proportional:

$$a_2 = \gamma_2 \cdot x_2 \quad (5-4)$$

$$a_3 = \gamma_3 \cdot x_3 \quad (5-5).$$

γ_1 und γ_2 sind die Aktivitätskoeffizienten, x_1 und x_2 die Konzentrationen, angegeben in Molenbrüchen.

5.1.2 Aktivität von Argon im Gasraum

Mittels Gleichung (2.5) in [33] und den Daten aus [34] läßt sich die Aktivität a_1 bis 100 bar berechnen. Gleichung (2.5) in [33] lautet:

$$a_1 = \frac{P_m^2}{P_c} \quad (5-6).$$

Dabei ist P_m der gemessene Druck des Gases und P_c der aus dem idealen Gasgesetz berechnete:

$$P_c = \frac{RT}{V_m} \quad (5-7).$$

In Tabelle 2 [34] sind die Volumina von Argon pro Gramm bei verschiedenen Drucken und Temperaturen angegeben:

$$\begin{aligned} V &= 66 \text{ cm}^3/\text{g} && \text{bei 10 bar} \\ \text{bei } 50^\circ\text{C:} \\ V &= 6,5 \text{ " } && \text{bei 100 bar} \end{aligned}$$

Die molaren Volumina V_m lauten damit:

$$\begin{aligned} V_m (10 \text{ bar}) &= 2640 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \\ V_m (100 \text{ bar}) &= 260 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in (5-7) ein, so erhält man für den berechneten Druck P_c :

P_c (10 bar) = 10,3 bar und P_c (100 bar) = 104,4 bar, wobei berücksichtigt wurde, daß

$$1 \text{ cal} = 42 \text{ atm cm}^3 \quad (5-8)$$

ist. Damit lassen sich nun mittels (5-6) die Aktivitäten a_1 berechnen:

$$a_1 (10 \text{ bar}) = \frac{10^2}{10,3} = 9,73$$

$$a_1 (100 \text{ bar}) = \frac{100^2}{104,4} = 95,8 .$$

Die Aktivitäten über 100 bar erhält man aus der Beziehung:

$$a_1 = \chi P \quad (5-9).$$

χ ist dabei der Gas-Aktivitätskoeffizient (siehe Gleichung (2.4) in [33]). Mittels der Daten für den kritischen Druck P_c und für die kritische Temperatur T_c von Argon

$$P_c = 48 \text{ atm} \quad T_c = 150,65 \text{ } ^\circ\text{K}$$

läßt sich χ aus Fig. 2.3 in [33] ablesen. Für 200 bar ergibt sich:

$$\chi (200 \text{ bar}) = 0,97$$

$$\Rightarrow a_1 = 194 .$$

Die Werte für a_1 bei 10, 100 und 200 bar besagen, daß man näherungsweise

$$a_1 = p \quad (5-10)$$

schreiben kann, zumal die geringen Abweichungen vom gemessenen Druck innerhalb der Regelabweichungen, wie in Kap. 2.1 erwähnt, liegen.

5.1.3 Aktivitätskoeffizient von Argon in Salzlösungen

Der praktische Aktivitätskoeffizient $\bar{\gamma}_2$ von Argon in NaCl- bzw. KCl-Lösungen läßt sich mittels Gleichung (12-10-5) in [35] bestimmen:

$$\log \bar{\gamma}_2 = k_m I \quad (5-11).$$

I ist die Ionenstärke der Lösung, k_m ist der sog. "salting coefficient". Diese Bezeichnung rührt von der Bedeutung der Gleichung (5-11) her; sie besagt nämlich, daß um so weniger Argon gelöst wird, je mehr Salz sich in der Lösung befindet. Werte für k_m sind in Tabelle (12-10-1 A) in [35] angegeben:

$$k_m = 0,058 \text{ für NaCl}$$

$$k_m = 0,061 \text{ für KCl.}$$

Entsprechend den Werten aus [36] für die Löslichkeiten von NaCl und KCl im Wasser - in 100 ml Wasser lösen sich 37,4 g NaCl und 43,0 g KCl bei 50 °C - lauten die Molalitäten:

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{37,4 \cdot 10}{58,44} = 6,40 \quad \text{und}$$

$$m_{\text{KCl}} = \frac{43,0 \cdot 10}{74,56} = 5,77.$$

Die Ionenstärke I ist definiert durch

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

wobei z_i die Ladung des i-ten Ions bezeichnet. Es ist

$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} (m_{\text{Na}^+} \cdot 1^2 + m_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = m_{\text{NaCl}}$$

und ebenso

$$I_{\text{KCl}} = m_{\text{KCl}}.$$

Aus diesen Werten für k_m und I erhält man aus (5-11) den Aktivitätskoeffizienten $\bar{\gamma}_2$:

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}_2 (\text{NaCl}) &= 2,35 \\ \bar{\gamma}_2 (\text{KCl}) &= 2,25\end{aligned}\quad (5-12)$$

Den rationalen Aktivitätskoeffizienten γ_2 erhält man aus Gleichung (12-10-2) in [35]:

$$\gamma_2 = \bar{\gamma}_2 \cdot \frac{55,5 + m_{(s)}}{55,5 + m_{(o)}} \quad (5-13).$$

$m_{(o)}$ ist die Molalität von Argon in reinem Wasser, $m_{(s)}$ diejenige in der Salzlösung. Löslichkeitsdaten von Argon im Wasser sind in [37] gegeben, u.z. durch den Bunsen-schen Absorptionskoeffizienten α . Dieser gibt an, wieviel ml Argon NTP in 1 ml Wasser bei einer Atmosphäre von 1 bar Argon gelöst werden. Bei 50 °C beträgt

$$\alpha = 0,0226$$

$$\Rightarrow m_{(o)} = \frac{0,0226 \cdot 10^{-3}}{22,4} \cdot 10^3 = 0,001 \quad (5-14).$$

Definiert man den Aktivitätskoeffizienten $\bar{\gamma}_2^{(o)}$ von Argon in reinem Wasser als 1, dann folgt aus

$$\bar{\gamma}_2^{(o)} m_{(o)} = \bar{\gamma}_2 m_{(s)} \quad (5-15),$$

daß $m_{(s)} = \frac{m_{(o)}}{\bar{\gamma}_2}$ ist. Also sind die Werte für

$$\text{NaCl: } m_{(s)} = \frac{0,001}{2,35} = 4,26 \cdot 10^{-4}$$

und

$$\text{KCl: } m_{(s)} = \frac{0,001}{2,25} = 4,44 \cdot 10^{-4}.$$

Setzt man diese in (5-13) ein und berücksichtigt (5-12), so bekommt man:

$$\begin{aligned}\gamma_2 (\text{NaCl}) &\approx \bar{\gamma}_2 (\text{NaCl}) = 2,35 \\ \gamma_2 (\text{KCl}) &\approx \bar{\gamma}_2 (\text{KCl}) = 2,25\end{aligned}\quad (5-16)$$

5.1.4 Gleichgewicht zwischen den drei Phasen

Das Gleichgewicht zwischen Argon in der gasförmigen Phase und in der Lösung wird beschrieben durch Gleichung (5-3):

$$\mu_1 = \mu_2.$$

Mit (5-4) und (5-10) folgt daraus:

$$\mu_1^0 + RT \ln p = \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2 x_2.$$

Die Gleichgewichtskonstante K_1 für diesen Übergang lautet damit:

$$K_1 = \frac{\gamma_2 x_2}{p} \quad (5-17).$$

Die damit verbundene Änderung der freien Energie ΔG_1^0 ist:

$$\Delta G_1^0 = - RT \ln K_1 \quad (5-18).$$

Um $\gamma_2 x_2$ auszurechnen, verfährt man analog zur Bestimmung von $m_{(s)}$ in Kap. 5.1.3. Entsprechend (5-15) gilt:

$$\gamma_2^{(o)} x_2^{(o)} = \gamma_2 x_2 \quad (5-19).$$

Man vereinbart $\gamma_2^{(o)} = 1$, wobei $\gamma_2^{(o)}$ der Aktivitätskoeffizient von Argon in reinem Wasser ist. Aus (5-14) erhält man $x_2^{(o)}$:

$$x_2^{(o)} = \frac{0,0226 \cdot 10^{-3}}{22,4} \cdot 18 = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \gamma_2 x_2 = x_2^{(o)} = 1,82 \cdot 10^{-5} \quad (5-20).$$

Da der Bunsensche Absorptionskoeffizient α bei 1 bar Argon definiert ist, folgt sofort für K_1 :

$$K_1 = \frac{1,82 \cdot 10^{-5}}{1} = 1,82 \cdot 10^{-5} \quad (5-21).$$

In (5-18) eingesetzt, ergibt sich ΔG_1^0 :

$$\Delta G_1^0 = - 2 \cdot 323 \cdot \ln 1,82 \cdot 10^{-5} = 7051 \text{ cal Mol}^{-1}.$$

Das Gleichgewicht zwischen Lösung und Kristall wird ebenfalls durch (5-3) beschrieben:

$$\mu_2 = \mu_3 \quad (5-22).$$

Setzt man (5-4) und (5-5) ein, so lautet (5-22):

$$\mu_2^0 + RT \ln \gamma_2 x_2 = \mu_3^0 + RT \ln \gamma_3 x_3 \quad (5-23).$$

Nimmt man an, das Argon sei ideal im Salz gelöst, so ist

$$\gamma_3 = 1 \quad (5-24)$$

entsprechend [32]. Die Gleichgewichtskonstante für (5-23) ist

$$K_2 = \frac{x_3}{\gamma_2 x_2} \quad (5-25).$$

Faßt man (5-17) und (5-25) zusammen, so ergibt sich:

$$x_3 = K_1 K_2 p \quad (5-26).$$

(5-26) bestätigt den linearen Zusammenhang zwischen Gasdruck und Gaskonzentration im Salz, der in Kap. 3.2 bereits experimentell gefunden wurde.

Definiert man $K := K_1 K_2$

und setzt für K den Mittelwert $105 \cdot 10^{-8} \text{ bar}^{-1}$ aus (3-4) und (3-5) ein, so folgt:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K = 8893 \text{ cal Mol}^{-1} \approx 0,4 \text{ eV} \quad (5-27).$$

ΔG^0 ist freie Energie, die aufgewendet werden muß, um ein Argonatom aus dem Gasraum in das Salz einzubauen (siehe Abb. 5.2). Die in Kap. 4 genannten Aktivierungsenergien

ΔH sind für einen Festkörper praktisch gleich den Aktivierungsenthalpien, da der Term $\Delta(pV)$ bei Festkörpern sehr klein ist [38].

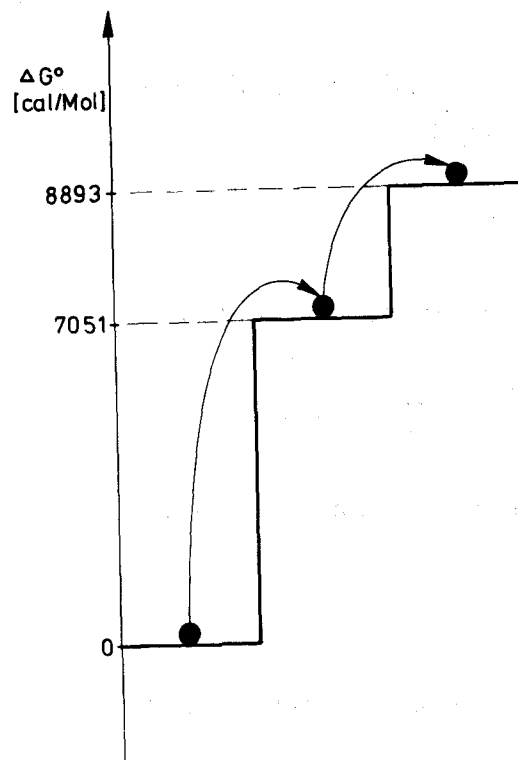


Abb. 5.2: ΔG° ist die freie Energie, die aufgewendet werden muß, um ein Argonatom aus dem Gasraum über die flüssige Phase in den Salzkristall einzubauen.

Wegen $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ stellt (5-27) eine obere Grenze für ΔH dar, da ΔS beim Übergang von der gasförmigen in die feste Phase negativ wird.

Die in Kap. 4.3 behandelte Frage, in welchen atomaren Hohlräumen die Argonatome sitzen, läßt sich mit dem Ergebnis (5-27) beantworten; denn die Aktivierungsenthalpie ΔH , um Argonatome in den Kristall einzubauen, beträgt nach (5-27)

$$\Delta H \leq 0,4 \text{ eV.}$$

Sie liegt damit beträchtlich unter der Enthalpie, die nötig wäre, um Argon auf Zwischengitterplätze einzubauen. Die Argonatome müßten sich also in Leerstellen befinden.

Nach [38] und [26] ist damit auch die Annahme (5-24), $\gamma_3 = 1$, gerechtfertigt.

5.2 Zwei - Phasen - System

5.2.1 Quasistationärer Zustand

Das Experiment zur Untersuchung des Zwei-Phasen-Systems Lösung + Salz, das in Kap. 2.2 beschrieben wurde, unterscheidet sich von dem ersten Experiment in Kap. 2.1 dadurch, daß die Gasmenge im Gesamtsystem während des Versuchs unverändert bleibt, die Temperatur dagegen nicht, sondern von 50 °C bis auf maximal 20 °C fällt.

Es treten zwei konkurrierende Prozesse bei diesem Experiment auf. Während des Kühlens wachsen die KCl-Kristalle und können Argonatome einbauen, andererseits nimmt die Löslichkeit des Argons in der Lösung zu.

Da die Kühlung genügend langsam erfolgte -siehe Kap. 2.2-, kann man von einem quasistationären Zustand bei jeder Temperatur zwischen 50 °C und 20 °C ausgehen, d.h. die chemischen Potentialdifferenzen, die diese beiden Prozesse charakterisieren, sind bei jeder Temperatur T, $50\text{ °C} \leq T \leq 20\text{ °C}$, gleich.

Bezeichnen γ_2' , x_2' , x_3 den Aktivitätskoeffizienten der Lösung, die Argonkonzentration in der Lösung und im Salz bei der Temperatur T und $x_2^{(o) '}$ die Löslichkeit von Argon in reinem Wasser bei der Temperatur T, so lassen sich die beiden Potentialdifferenzen folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta\mu^I = \mu_2^O + RT \ln x_2^{(o) ' - (\mu_2^O + RT \ln \gamma_2' x_2') \quad (5-28)$$

$$\Delta\mu^{II} = \mu_2^O + RT \ln \gamma_2' x_2' - (\mu_3^O + RT \ln x_3) \quad (5-29).$$

Daß ein T-lokaler quasistationärer Zustand herrscht, bedeutet:

$$\Delta\mu^I = \Delta\mu^{II} \quad (5-30).$$

Berücksichtigt man die Beziehung $\mu_2^O - \mu_3^O = RT \ln K_2$ - siehe Gleichung (5-25) -, so folgt aus (5-30):

$$x_3 = K_2 \frac{(\gamma_2' x_2')^2}{x_2^{(o)'}} \quad (5-31).$$

Ist n_2 die Anzahl der Mole Argon in der Lösung am Anfang des Versuchs, n_2' diejenige bei der Temperatur T und n_3 diejenige im Salz bei der Temperatur T, so gilt nach der Massenerhaltung:

$$n_2 = n_2' + n_3 \quad (5-32).$$

Bezeichnet n_{KCl} die Anzahl der Mole KCl in der Lösung zu Beginn des Versuchs, n_{KCl}' die Anzahl der ausgefallenen Mole KCl bis zur Temperatur T, so gilt für x_2 und x_2' :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_{H_2O} + n_{KCl}} \quad (5-33)$$

$$x_2' = \frac{n_2'}{n_2 + n_{H_2O} + (n_{KCl} - n_{KCl}')} \quad (5-34).$$

Da $n_3 \ll n_2'$ und $n_{KCl}' \ll n_{KCl}$, gilt näherungsweise:

$$x_2 \approx x_2' \quad (5-35).$$

Berücksichtigt man (5-35), (5-19) und (5-21), so läßt sich (5-31) umformen:

$$x_3 = \left(\frac{\gamma_2'}{\gamma_2} \right)^2 \frac{x_2^{(o)}}{x_2^{(o)'}} K_1 K_2 \quad (5-36).$$

Dabei ist $x_2^{(o)}$ bekanntlich die Löslichkeit von Argon in reinem Wasser bei 50 °C. (5-36) unterscheidet sich von (5-26) durch den Korrekturfaktor

$$F := \left(\frac{\gamma_2'}{\gamma_2} \right)^2 \frac{x_2^{(o)}}{x_2^{(o)'}} \quad (5-37).$$

Es ist $F < 1$, da sowohl $\gamma_2' < \gamma_2$ als auch $x_2^{(o)} < x_2^{(o)'}$ für alle Temperaturen unter 50 °C ist. Es wird also weniger Argon im Salz eingebaut als beim ersten Experiment, weil kein dauernder Vorrat von Argon beim zweiten Experiment vorhanden ist.

Um einen numerischen Wert für F zu bekommen, bezieht man sich am besten auf die Werte für γ_2' und $x_2^{(o)'}$ bei der mittleren Temperatur von 35 °C. Entsprechend den Berechnungsmethoden in Kap. 5.1.3 und 5.1.4 erhält man:

$$\gamma_2' (35 \text{ °C}) = 2,08$$

$$x_2^{(o)'} (35 \text{ °C}) = 2,17 \cdot 10^{-5}$$

Damit ergibt sich für F :

$$F \equiv F (35 \text{ °C}) = 0,705 \quad (5-38).$$

5.2.2 Einfluß des hydrostatischen Drucks

Häufig werden Kontinuum-Modelle, die Beziehungen zwischen thermodynamischen Parametern atomarer Defekte und anderen makroskopischen Eigenschaften des Kristalls herstellen, benutzt [41]. Jost und Mennenöh [39] und Wagener [40] untersuchten mittels solcher Kontinuum-Modelle die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von Silberhalogeniden.

Im Rahmen der bisher rein thermodynamischen Behandlung bietet es sich an, den Einfluß des hydrostatischen Drucks auf den Einbau der Argonatome in das Salz über die Gleich-

gewichtskonstante K_2 - Gleichung (5-25) - zu bestimmen. Entsprechend Gleichung (148) in [42] gilt:

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln K_2 = - \frac{V_{fl} - V_{kr}}{RT} \quad (5-39).$$

V_{fl} ist das partielle molare Volumen von Argon in der Lösung, V_{kr} dasjenige im Salz. Burris und Laidler [43] bestimmten mit der Beziehung (5-39) die Aktivierungsvolumina für ionische Reaktionen.

Die unterschiedlichen Kompressibilitäten zwischen der Flüssigkeit und dem Kristall könnten auch eine Rolle spielen. Bezeichnen V_{fl}^0 und V_{kr}^0 die molaren Volumina bei 1 bar, so gilt entsprechend der Definition der Kompressibilität κ :

$$V_{fl} = V_{fl}^0 (1 - \kappa_{fl} \Delta p) \quad (5-40)$$

$$V_{kr} = V_{kr}^0 (1 - \kappa_{kr} \Delta p) \quad (5-41).$$

V_{fl} , V_{kr} sind hierbei die molaren Volumina bei einer Änderung des Drucks von 1 bar auf Δp bar; κ_{fl} und κ_{kr} sind die Kompressibilitäten der Lösung bzw. des Salzes.

(5-40) und (5-41) in (5-39) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln K_2 = \frac{1}{RT} \{ (V_{kr}^0 - V_{fl}^0) + (V_{fl}^0 \kappa_{fl} - V_{kr}^0 \kappa_{kr}) \cdot \Delta p \} \quad (5-42).$$

Eine Abschätzung für V_{fl}^0 ergibt sich, wenn man V_{fl}^0 dem freien Volumen des Wassers gleichsetzt. Mit Gleichung (12.51) in [44] ergibt sich:

$$V_{fl}^0 \approx V_f (\text{Wasser}) = 8 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \quad (5-43).$$

Partielle molare Volumina von Argon in Festkörpern sind bisher nicht bekannt. Bezieht man sich auf Aktivierungsvolumina für Leerstellen in Kristallen, so sind in [41]

folgende Werte (Table 4-2 in [41]) angegeben:

$$\begin{aligned} V_{\text{Leer}}(\text{NaCl}) &= 9 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \\ V_{\text{Leer}}(\text{KCl}) &= 10 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5-44)$$

Leerstellenwolken in der Nähe von Oberflächen und Versetzungen können den Kristall beträchtlich dehnen [26]. Da 80 % des im Salz eingebauten Argons - siehe Kap. 4.1 - in solchen Leerstellen sitzt, kann man von (5-44) ausgehend, V_{kr}^0 abschätzen:

$$V_{\text{kr}}^0 \approx 1 \cdot 10 + 4 \cdot 10 = 50 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \quad (5-45).$$

Dabei wurde angenommen, daß die tiefer im Kristallvolumen sitzenden Argonatome (20 %) das Aktivierungsvolumen in (5-44) besitzen.

Mit den Werten (5-43) und (5-45) sieht man, daß die beiden Summanden in (5-42) positiv sind. Denn es ergibt sich:

$$V_{\text{kr}}^0 - V_{\text{fl}}^0 \approx 50 - 8 = 42 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \quad (5-46).$$

Es ist $\kappa_{\text{fl}} \lesssim 50 \cdot \kappa_{\text{kr}}$. Daher gilt:

$$\kappa_{\text{fl}} V_{\text{fl}}^0 - \kappa_{\text{kr}} V_{\text{kr}}^0 = \kappa_{\text{kr}} (50 \cdot 8 - 50) = \kappa_{\text{kr}} \cdot 350 > 0.$$

Vergleicht man den Ausdruck

$$(\kappa_{\text{fl}} V_{\text{fl}}^0 - \kappa_{\text{kr}} V_{\text{kr}}^0) \cdot \Delta p \approx 350 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta p$$

mit (5-46), so sieht man, daß dieser erst bei 10^4 bar einen nennenswerten Beitrag liefert. In dem Druckbereich bis 200 bar ist dieser Ausdruck also zu vernachlässigen. (5-42) läßt sich nun leicht integrieren:

$$K_2 = K_2^0 \exp\left(\frac{\Delta V}{RT} \cdot \Delta p\right) \quad (5-47).$$

Dabei ist $\Delta V := V_{kr}^O - V_{fl}^O$ und K_2^O die Gleichgewichtskonstante bei einem hydrostatischen Druck von 1 bar.

Setzt man (5-47) in (5-36) ein, so erhält man die gesuchte Relation zwischen der Argonkonzentration im Salz x_3 und dem hydrostatischen Druck Δp :

$$x_3 = F K_1 K_2^O \exp \left(\frac{\Delta V}{RT} \cdot \Delta p \right) \quad (5-48).$$

In Abb. 5.3 sind die Werte aus Tab. 3.4 eingetragen. Die Einteilung der Ordinate ist logarithmisch. Ebenfalls eingezeichnet ist die Gerade, die sich ergibt, wenn man auf die gemessenen Werte eine Regression 2. Art anwendet. Aus dieser Geraden ergeben sich zwei Informationen: Logarithmiert man (5-48), so ergibt sich

$$\ln x_3 = \ln F K_1 K_2^O + \frac{\Delta V}{RT} \cdot \Delta p \quad (5-49).$$

Aus dem Schnittpunkt mit der Ordinaten erhält man:

$$K_1 K_2^O = 1148 \cdot 10^{-9} \text{ bar}^{-1} \quad (5-50).$$

Aus der Steigung $- 1,727 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ - ergibt sich die molare Volumendifferenz

$$\Delta V = 44,7 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1} \quad (5-51).$$

(5-50) liegt im Streubereich von (3-5), (5-51) stimmt gut mit dem geschätzten Wert (5-46) überein.

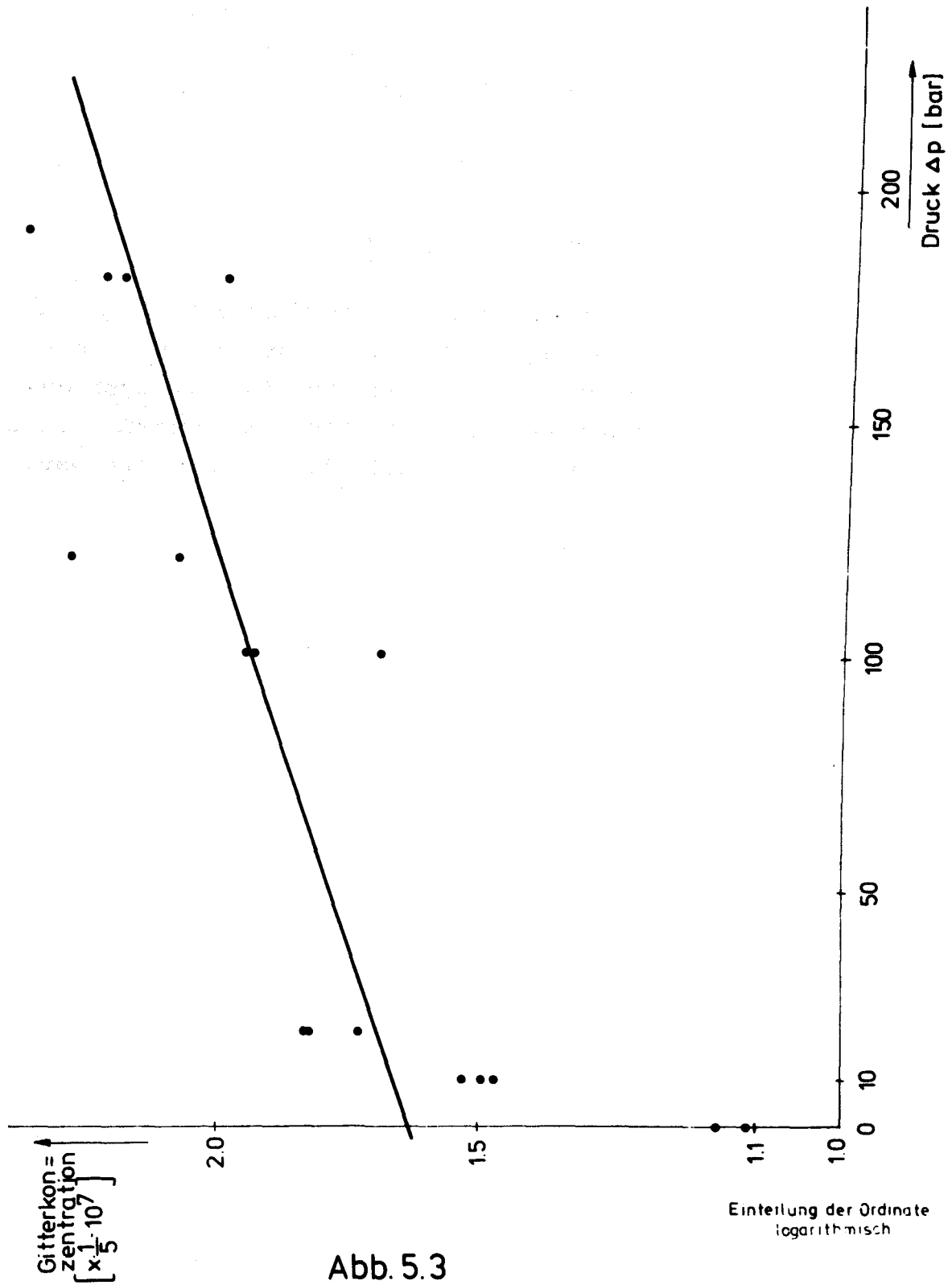


Abb. 5.3

Einfluß des hydrostatischen Drucks auf die Gaslöslichkeit

6. Anwendung auf Messungen natürlicher Salze

Beim zweiten Experiment, das den Einfluß des hydrostatischen Drucks untersuchte, wurden die KCl-Lösungen bei einem Argondruck von 1 bar gesättigt. Kombiniert man Gleichung (5-26) mit (5-48), so erhält man:

$$x_3 = F K_1 K_2^O \exp(kp) \cdot p \quad (6-1)$$

$$\text{mit } k = 1,727 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}.$$

Denn der Gasdruck p im ersten Experiment übte einen ebenso großen hydrostatischen Druck aus. F ist beim ersten Experiment natürlich gleich 1. Die geringen Auswirkungen des hydrostatischen Drucks waren in diesem Experiment nicht meßbar, da die Meßempfindlichkeit dafür zu gering war.

Bei den natürlich gewachsenen Kristallen sind die Gasdrucke, die von der Atmosphäre herrühren, gering gegenüber den hydrostatischen Drucken im Meer. Deshalb kann man in (6-1) den hydrostatischen Druck p_H vom atmosphärischen Druck p_G trennen, so daß folgt:

$$x_3 = F K_1 K_2^O \exp(k p_H) \cdot p_G \quad (6-2).$$

Geht man davon aus, daß die Temperatur an der Wasseroberfläche maximal 30 °C und in der Tiefe etwa 10 °C beträgt, so durchläuft der wachsende Kristall von der Keimbildung an der Oberfläche bis zur Anlagerung auf dem Meeresgrund eine Temperaturdifferenz von 20 °C. Für den Faktor F kann man also analog zu Kap. 5.2.2 den mittleren Temperaturwert nehmen: $F \equiv F(20 \text{ °C})$. Mit den Daten aus [36] und [37] ergibt sich für KCl:

$$F_{\text{KCl}} = \left(\frac{1,92}{2,02} \right)^2 \frac{2,31 \cdot 10^{-5}}{2,71 \cdot 10^{-5}} = 0,77 \quad (6-3).$$

Da die Löslichkeit von NaCl im Wasser temperaturunabhängig ist, ist der Quotient

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2} = 1$$

für NaCl. Somit gilt für NaCl:

$$F_{\text{NaCl}} = \frac{2,31 \cdot 10^{-5}}{2,71 \cdot 10^{-5}} = 0,85 \quad (6-4).$$

Angewendet wird Gleichung (6-2) auf die Argongehalte in den Proben eines Salzprofils, die in Zahlentafel 2 und 3 in [4] aufgeführt sind. Es genügt, sich auf die Salzkomponten KCl und NaCl zu beschränken, da in [4] nachgewiesen wird, daß praktisch nur diese Komponenten atmosphärische

Tab. 6.1: Argongehalte der Proben eines Salzprofils der Werra-Serie, die in Zahlentafel 2 und 3 in [4] aufgeführt sind.

Proben Nr.	Anzahl der Mole KCl + NaCl	Gitterkonzentration von Argon [10 ⁻¹⁰]		
1	8,563	626	-	1199
2	15,498	130	-	164
3	16,874	42	-	74
4	16,586	65	-	94
5	16,899	37	-	77
6	16,800	43	-	64
7	16,703	107	-	158
8	16,614	38	-	153
9	6,644	134	-	430
10	13,056	277	-	451

Gase enthalten. In Kap. 3.2 wurde gefunden, daß NaCl und KCl die Argonatome auf die gleiche Weise einbauen, wie die Werte (3-4) und (3-5) zeigten. Daher braucht man bei der Berechnung der Gitterkonzentrationen x_3 des Argons nur die Summe der Molzahlen von NaCl und KCl in Betracht zu ziehen. Tabelle 6.1 enthält die Ergebnisse.

Der starke Abfall der Argonkonzentration von Probe (2) auf Probe (3) läßt vermuten, daß die obersten zwei Schichten des Salzprofils bei ihrer Entstehung noch Kontakt zur Atmosphäre gehabt haben. Bei diesen beiden Proben fällt also bei der Berechnung der Faktor F weg. Die restlichen Schichten scheinen dagegen in einer Wassertiefe entstanden zu sein, die keinen Gaskontakt zur Atmosphäre mehr zuließ. Dies entspricht der Situation im zweiten Simulationsexperiment.

Da der Einfluß des hydrostatischen Drucks ohnehin sehr gering ist, kann man zunächst die Partialdrucke von Argon in der damaligen Atmosphäre aus (6-2) folgendermaßen bestimmen:

$$p_G = \frac{x_3}{F K_1 K_2^O} \quad (6-5).$$

Der Faktor F ergibt sich durch Mitteilung der beiden Werte (6-3) und (6-4) über die Molzahlen von NaCl und KCl. Tabelle 6.2 enthält die Ergebnisse aus der Anwendung von (6-5).

Die Partialdrucke, die sich aus den Schichten (2) bis (8) ergeben, streuen mehr oder weniger um den heutigen Wert von 9,1 mbar. Man kann also annehmen, daß der Partialdruck des Argons sich seit der Zechsteinformation nicht geändert hat.

Die überhöhte Argonkonzentration in den Schichten (1), (9) und (10) rührt vom Beitrag des radiogenen Argons her.

Tab. 6.2: Argon-Partialdruck, berechnet aus den Gasgehalten in den Proben entsprechend Tab. 6.1.

Proben Nr.	Argon - Partialdruck [mbar]
1	54,5 - 104,4
2	11,3 - 14,3
3	4,4 - 7,5
4	6,7 - 9,6
5	3,8 - 7,9
6	4,4 - 6,6
7	10,9 - 16,2
8	3,9 - 15,6
9	14,4 - 46,1
10	28,6 - 46,5

Die Höhe der Wassersäule (WS), die während des Wachstums der Schichten herrschte, läßt sich aus den breit streuenden Werten nur grob abschätzen. Löst man Gleichung (6-2) nach P_H auf, so erhält man:

$$P_H = \frac{\ln x_3 - \ln F K_1 K_2^O P_G}{k} \quad (6-6).$$

Nimmt man an, daß $p_G = 9,1$ mbar war, und setzt für x_3 den oberen Grenzwert von Probe (4), $94 \cdot 10^{-10}$, ein, so ergibt sich:

$$P_H \text{ (4. Salzschrift)} = 33 \text{ bar} = 337 \text{ m WS.}$$

Dieser Wert stimmt mit den Vermutungen von Salzgeologen bezüglich des deutschen Zechsteinsalzes überein [Richter-Bernburg, persönl. Mitt.].

Literaturverzeichnis

- [1] K. Wagener
Entwicklung der irdischen Atmosphäre durch die Evolution
der Biosphäre, Veröffentlichung der Rheinisch-Westfälischen
Akademie der Wissenschaften, Heft Nr. 233 (1973)

- [2] H.D. Freyer, K. Wagener
Review on Present Results on Fossil
Atmospheric Gases Trapped in Evaporites,
Pageoph, Vol. 113 (1975), Birkhäuser Verlag, Basel

- [3] H.D. Freyer, K. Wagener
Untersuchung alter Luftproben aus Salzen des deutschen
Zechsteins, Z. Naturf., 25a, Heft 10, 1427 (1970)

- [4] H.D. Freyer
Nachweis atmosphärischer Gase in gasarmen Salzgesteinen,
Kali und Steinsalz, Heft 4, S. 117/121 (1973)

- [5] F.W. Felix
Rare Gas Atoms in Ionic Crystals: Methods, Results and
Application to the Study of Lattice Defects,
Persönliche Mitteilung

- [6] V. Balek, K.B. Zaborenko
Use of Inert Radioactive Gases for Studying Solids,
Sov. Radiochem., 10, 436 (1968)

- [7] F. Kohlrausch
Praktische Physik, Bd. 3, Teubner, Stuttgart, 1968

- [8] D'Ans-Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer,
Berlin, 1970

- [9] E.A. Moelwyn-Hughes
Physikalische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970

- [10] H. Kienitz
Massenspektrometrie, Verlag Chemie, 1968
- [11] P.A. Redhead
Thermal Desorption of Gases, Vacuum, 12, 203 (1962)
- [12] G. Carter
Thermal Resolution of Desorption Energy Spectra,
Vacuum, 12, 245 (1962)
- [13] K.B. Zaborenko, Yu. Z. Mochalova
Emanation-Thermal Analysis of Potassium Chloride,
Radiokhimiya, 9, No. 1, 146 (1967)
- [14] G.B. Ravich, B.N. Egorov
Second-Order Phase Transition in Sodium Nitrate,
Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 5, No. 11,
Nov. 1960
- [15] R. Kelly, H.J. Matzke
A Study of Inert-Gas Diffusion in Ionic Crystals and
Sinters with Emphasis on the Ion-Bombardement Technique,
J. Nucl. Sci., 17, 179 (1965)
- [16] R. Kelly, C. Jech, H.J. Matzke
Diffusion in Inert-Gas Bombarded KCl, KBr, and KI,
phys. stat. sol., 25, 641 (1968)
- [17] R. Kelly
The Diffusion of "Attached" Inert-Gas Activity,
Can. J. Chem., 39, 2411 (1961)
- [18] T. Lagerwall, P. Schmeling
Interpretation and Evaluation of Non-Ideal Gas Release
in Post-Activation Measurements,
HMI-B 27, Oct. 1963

- [19] F.W. Felix
Zur Beweglichkeit von Edelgasatomen in neutronenbestrahl-
ten Ionenkristallen und Kernbrennstoffen,
HMI-B 93, Juni 1970

- [20] H. Fechtig, W. Gentner, S. Kalbitzer
Argonbestimmung an Kaliummineralien - IX,
Geochim. Cosmoch. Acta, 25, 297 (1961)

- [21] A.H.K. Richter, K.E. Zimen
Messungen der Argon-Diffusion in KCl und KBr,
Z. Naturf. (a), 20, 666 (1965)

- [22] A.G. Lidiard, M.J. Norgett
Computational Solid State Physics,
Eds. F. Herman, N.W. Dalton und T.R. Köhler
(Plenum New York) 1972, 385 f.

- [23] L.D. Mears, T.S. Elleman
Rare Gas Diffusion in Alkali Metal Iodids,
Phys. stat. sol. (a), 7, 509 (1971)

- [24] K. Hauffe
Reaktionen in und an festen Stoffen,
Springer Verlag, Berlin, 1966

- [25] J.H. Crawford, L.M. Slifkin
Point Defects in Solids, Vol. 1,
Plenum Press, New York - London, 1972

- [26] H. Schmalzried
Festkörperreaktionen, Verlag Chemie, 1971

- [27] P.P. Pronko, R. Kelly
Diffusion of Ion-Implanted ⁸⁵Kr in KCl, Including the
Effects of Channeling, Radiation Damage, and Divalent
Doping, J. Phys. Chem. Solids, 33, 1761 (1972)

- [28] P. Schmeling
Diffusion and Trapping of Argon in Irradiated
Ionic Crystals, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1185 (1967)

- [29] S. Kalbitzer
Experimente zur Edelgasdiffusion in Alkalihalogenid-
Einkristallen, Z. Naturf., 17a, 1071 (1962)

- [30] P.V. Danckwerts
Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill, N.Y., 1970

- [31] B.R. Pamplin
Crystal Growth, Pergamon Press, Oxford, 1975

- [32] I.M. Klotz
Chemical Thermodynamics, Benjamin, N.Y., 1964

- [33] R.M. Garrels, C.L. Christ
Solutions, Minerals and Equilibria,
Harper & Row, N.Y., 1965

- [34] W. Braker, A.L. Mossman
MATHESON Gas Data Book, 5. Aug.,
MATHESON GAS PRODUCTS, East Rutherford, 1971

- [35] H.S. Harned, B.B. Owen
The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,
Reinhold, N.Y., 1958

- [36] Handbook of Chemistry and Physics, 48. Ausg.,
Chemical Rubber Co., 1967-1968

- [37] W.F. Linke
Solubilities, Vol. 1, Van Nostrand, N.Y., 1958

- [38] R.A. Swalin
Thermodynamics of Solids, John Wiley, N.Y., 1967

- [39] W. Jost, S. Mennenöh
Die Druckabhängigkeit der Ionenleitung von anomalen
Mischkristallen der Silberhalogenide,
Z. phys. Chemie, 34b, 348 (1936)

- [40] K. Wagener
Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit anomaler
Mischkristalle von AgBr und AgJ,
Z. phys. Chemie, 23, 305 (1960)

- [41] W. Paul, D.M. Warschauer
Solids under Pressure, McGraw-Hill, N.Y., 1963

- [42] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring
The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, N.Y., 1941

- [43] C.T. Burris, K.J. Laidler
The Influence of Hydrostatic Pressure on the Rates
of Ionic Reactions,
Trans. Faraday Soc., 51, 1497 (1955)

- [44] I. Prigogine, R. Defay
Chemical Thermodynamics, Longman, London, 1954

Danksagung

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. WAGENER angeregt, dem ich für seine Förderung und Betreuung herzlich danke.

Herrn Dr. H.D. FREYER danke ich für seine wertvollen Rat-schläge und das großzügige Überlassen der benötigten Geräte.

Herrn Ing. grad. K. KOBEL gilt für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine bereitwillige Unterstützung bei der Durchführung mein besonderer Dank.